

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа инженерная школа новых производственных технологий
 Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология
 Отделение школы (НОЦ) НОЦ Н.М. Кижнера

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование влияния добавок на синтез оксинитрида алюминия

УДК 66.022.3:547.057:546.62-31'171.1

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4ГМ72	Тырышкина Екатерина Вячеславовна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент НОЦ Н.М. Кижнера	Ревва И.Б.	К.Т.Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОСГН ШБИП	Трубченко Т.Г.	К.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ст. преподаватель ООД ШБИП	Романова С.В.			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор НОЦ Н.М. Кижнера	Казьмина О.В.	Д.Т.Н.		

**ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ
ПО ООП 18.04.01 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
Профессиональные компетенции		
P1	Применять глубокие естественно-научные, математические и инженерные знания для создания новых материалов.	Требования ФГОС (ПК–2, 10, 12), Критерий 5 АИОР (п. 5.2.1), согласованный с требованиями международных стандартов EUR–ACE и FEANI.
P2	Применять глубокие знания в области современных технологий химического производства для решения междисциплинарных инженерных задач.	Требования ФГОС (ПК–2, 4–7, ОК–4), Критерий 5 АИОР (пп. 5.2.1, 5.2.2), согласованный с требованиями международных стандартов EUR–ACE и FEANI.
P3	Ставить и решать инновационные задачи инженерного анализа, связанные с созданием материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов химической технологии.	Требования ФГОС (ПК–2), Критерий 5 АИОР (пп. 5.2.1), согласованный с требованиями международных стандартов EUR–ACE и FEANI.
P4	Разрабатывать химико–технологические процессы, проектировать и использовать новое оборудование для создания материалов, конкурентоспособных на мировом рынке.	Требования ФГОС (ПК–1, 17), Критерий 5 АИОР (п. 5.2.3), согласованный с требованиями международных стандартов EUR–ACE и FEANI.
P5	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области создания новых материалов, современных химических технологий, нанотехнологий.	Требования ФГОС (ПК–14–16, ОК–2–6), Критерий 5 АИОР (п. 5.2.4), согласованный с требованиями международных стандартов EUR–ACE и FEANI.
P6	Внедрять, эксплуатировать современные высокотехнологичные линии автоматизированного производства, обеспечивать их высокую эффективность, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.	Требования ФГОС (ПК–1, 10), Критерий 5 АИОР (п. 5.2.5), согласованный с требованиями международных стандартов EUR–ACE и FEANI.
Универсальные компетенции		
P7	Использовать глубокие знания по проектному менеджменту для ведения инновационной инженерной деятельности с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности.	Требования ФГОС (ПК–3, 8, 13), Критерий 5 АИОР (п. 5.3.1), согласованный с требованиями международных стандартов EUR–ACE и FEANI.
P8	Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности.	Требования ФГОС (ПК–7, ОК–3) Критерий 5 АИОР (п. 5.3.2), согласованный с требованиями международных стандартов EUR–ACE и FEANI.
P9	Эффективно работать индивидуально, в качестве члена и руководителя группы, состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.	Требования ФГОС (ПК–9, ОК–4, 5), Критерий 5 АИОР (п. 5.3.3), согласованный с требованиями международных стандартов EUR–ACE и FEANI.
P10	Демонстрировать глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах устойчивого развития.	Требования ФГОС (ПК–5, 6, 10), Критерий 5 АИОР (п. 5.3.4, 5.3.5), согласованный с требованиями международных стандартов EUR–ACE и FEANI.
P11	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ПК–11, ОК–1, 2, 6), Критерий 5 АИОР (5.3.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR–ACE и FEANI, ПС пер. 853 от 19.09.2016.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа инженерная школа новых производственных технологий
 Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология
 Отделение школы (НОЦ) НОЦ Н.М.Кижнера

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП

 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ **на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
4ГМ72	Тырышкиной Екатерине Вячеславовны

Тема работы:

Исследование влияния добавок на синтез оксинитрида алюминия	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	приказ №643/с от 02.02.2018

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Объект исследования - технология синтеза оксинитрида алюминия; в качестве исходного сырья используется оксид и нитрид алюминия, добавками являются оксид магния и оксид иттрия различной дисперсности сверх 100%; получаемый материал обладает уникальными механическими, химическими и оптическими свойствами; обжиг ведется в высокотемпературной печи при температуре 1850°C
---------------------------------	---

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	Аналитический обзор по литературным источникам, постановка задачи работы, изучение методов исследования, содержание процедуры исследования, результаты и выводы по работе.
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)	1. Актуальность работы. 2. Цели и задачи исследования. 3. Характеристика исходных материалов. 4. Технология получения материалов. 5. Свойства синтезированных материалов. 6. Выводы по результатам исследований.
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы (с указанием разделов)	
Раздел	Консультант
Социальная ответственность	Романова Светлана Владимировна
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Трубченко Татьяна Григорьевна
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
2 Методы исследования	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент НОЦ Н.М. Кижнера	Ревва И.Б.	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4ГМ72	Тырышкина Екатерина Вячеславовна		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 115 с., 35 рис., 23 табл., 63 источника.

Ключевые слова: оксинитрид алюминия, AlON , оксид магния, бронекерамика.

Объектом исследования является (ются) синтез оксинитрида алюминия заданного состава при введении спекающих добавок.

Цель работы – определить влияние добавок на синтез оксинитрида алюминия.

В процессе исследования проводились опыты получения оксинитрида алюминия с использованием добавок с заданным составом и изучение их влияния на физико-химические свойства.

В результате исследования показано влияние спекающих добавок на синтез оксинитрида алюминия, было выявлено, что оксид магния является эффективной добавкой для синтеза оксинитрида алюминия.

Область применения: бронекерамика, огнеупоры для металлургической промышленности, оптические приборы.

Экономическая эффективность/значимость работы настоящая работа по ресурсоэффективности и энергосбережению превосходит аналоговые.

В будущем планируется доработка технологии получения оксинитрида алюминия.

Оглавление	
Введение	8
1. Литературный обзор	9
1.1. История возникновения ALON	9
1.2. Исходные материалы для синтеза	11
1.3. Методы получения	14
1.3.1. Традиционные методы получения	14
1.3.2. Метод карботермического восстановления – азотирования	18
1.3.3. Шликерное литье из водных суспензий	30
1.3.4. Микроволновое спекание	32
1.4. Используемые добавки	34
1.5. Области применения	35
2. Методы исследования	37
2.1 Рентгенофазовый анализ (РФА)	37
2.2 Электронная микроскопия	40
2.3 Определение микротвердости	42
2.4 Рентгенофлуоресцентный анализ (РФСА)	44
3 Расчеты и аналитика	47
3.1 Характеристика исходных материалов	47
3.2 Разработка технологии получения оксинитридной керамики	51
3.3 Результаты проведенного исследования	64
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	66
4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	66
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	66
4.1.2 Анализ конкурентных технических решений	67
4.2. Инициация проекта	69
4.2.1. Цели и результат проекта	69
4.2.2. Организационная структура проекта	70
4.2.3. Ограничения и допущения проекта	71
4.3. Планирование управления научно-техническим проектом	71
4.3.1 Разработка графика проведения научного исследования	71
4.3.2 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)	75
4.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	80
4.5. Выводы по разделу	82

5 Социальная ответственность	85
Введение	85
5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	85
5.1.1 Организационные мероприятия обеспечения безопасности	85
5.1.2 Особенности законодательного регулирования проектных решений	86
5.1.3 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя	87
5.2. Производственная безопасность	89
5.2.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов	89
5.2.2 Отклонение показателей микроклимата в помещении	89
5.2.3 Повышенный уровень шума на рабочем месте	90
5.2.4 Недостаточная освещенность рабочей зоны	91
5.2.5 Воздействие вибрации	92
5.2.6 Воздействие вредных веществ	93
5.2.7 Электробезопасность	94
5.3. Экологическая безопасность	95
5.4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях	97
Выводы по разделу	99
Приложение А	100
Список используемых источников	110

Введение

Прозрачный ALON керамический считается важным оптическим материалом благодаря своей высокой прочности и твердости, устойчивости к влажности, обладает отличными оптическими свойствами, сравнительно с монокристаллом сапфира (известный как прочная и твердая прозрачная керамика). Отличное сочетание механических и эксплуатационных свойств светопропускания делает прозрачную поверхность ALON подходящей для инфракрасной (ИК) и видимой области. Благодаря этому, он привлекает все больший интерес со стороны национальных оборонных и гражданских отраслей промышленности.

Создание в России прозрачного керамического бронестекла, является актуальной задачей. Так как такое «стекло», имеет большой вес в военной промышленности, оно обеспечит максимальную защиту армии, а также уменьшит вес техники с использованием такой керамики.

В данной работе, объектом исследования является синтез оксинитрида алюминия. Предметом исследования, является изучение влияния спекающих добавок на синтез оксинитрида алюминия.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Оксинитрид алюминий (AlON) является твердым раствором в псевдо-бинарной системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$. Состав AlON согласуется с формулой $\text{Al}_{(64+x)/3(8-x)/3}\text{O}_{32-x}\text{N}_x$, где состав с $x=5$ является единственной устойчивой фазой в области $\gamma\text{-AlON}$. Таким образом, его стехиометрическая формула – $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ [1]. Из-за своей хорошей оптической прозрачности, твердости и прочности, керамика на основе оксинитрида керамики (AlON) является перспективной для применения во многих областях гражданской и военной техники. В области гражданской техники ALON применяется как керамика, имеющая достаточную прозрачность для инфракрасного излучения в области волны миллиметрового диапазона, для сканеров [2]. Изготавливают прозрачный AlON различными методами: реакционное спекание, горячее прессование и метод СВС. Среди них, наиболее распространенным способом является реакция спекания AlN и Al_2O_3 при высокой температуре. При производстве AlON остаточную пористость необходимо свести к минимуму. Этого можно достигнуть за счет использования спекающих добавок Y_2O_3 и MgO .

1.1. История возникновения ALON

В 1959 году японские ученые сообщали о возможности возникновения фазы похожей на тип шпинели в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$. В дальнейшем и другие исследователи подтвердили нахождения в этой системе шпинельной фазы.

В 1964 году Льюис [3] опубликовал первую фазовую диаграмму системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$, показав, что γ -фаза образуется при 75 мол. % Al_2O_3 . Макколи и Корбин опубликовали другую схему (рис. 1.1) в области твердого раствора AlON , показывая состав с центром при 35,7 мол. % AlN [4].

Состав AlON согласуется с формулой $Al_{(64+x)/3 \square (8-x)/3} O_{32-x} N_x$. Из фазовой диаграммы (рис. 1.1) видно, что состав с $x=5$ является единственной устойчивой фазой в области γ -AlON. Таким образом, его стехиометрическая формула – $Al_{23}O_{27}N_5$. Заряд ионов алюминия в AlON-структуре всегда $3+$ и ионов азота $3-$: $Al^{3+}_{23} O^{2-}_{27} N^{3-}_5$.

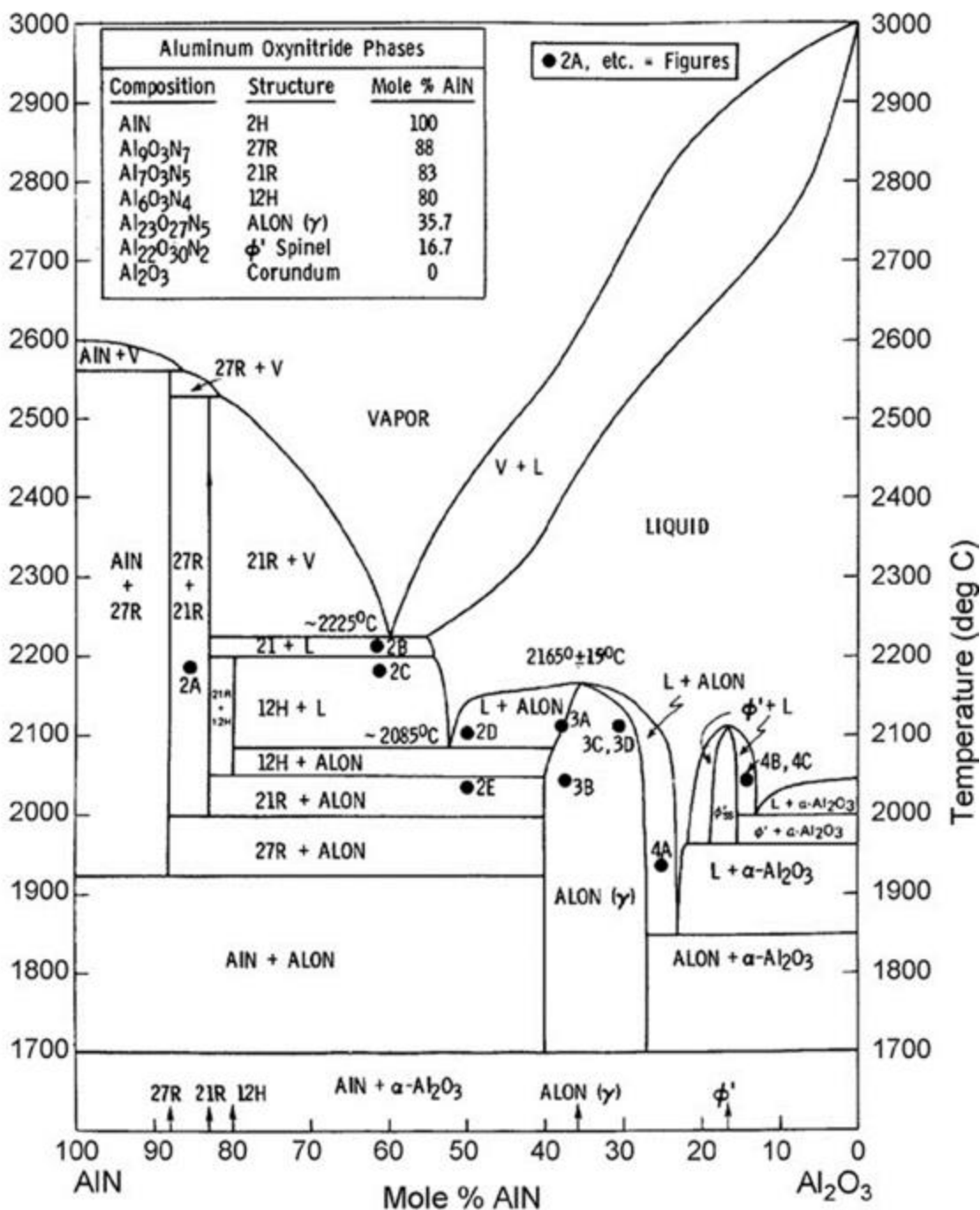


Рисунок 1.1. Фазовая диаграмма состояния AlN-Al₂O₃

Большинство исследователей согласны, что фаза AlON стабильна только при температуре выше 1600 ° С. Льюис и Гиллес [5] сообщили о том, что образец AlON нагретый в графитовом тигле при температуре 1400 ° С переходит в α -Al₂O₃ и AlN. Не смотря на это, в работе Ирен и Сильвестри [6] наблюдается формирование тонких слоев AlON на кремниевых подложках при 900°C, при использовании газообразных исходных продуктов.

За рубежом, компания Surmet (США) производит AlON в промышленных масштабах, но в России пока ведутся лишь разработки.

1.2. Исходные материалы для синтеза

Для получения оксинитрида алюминия используют Al₂O₃ и AlN.

Al₂O₃ – оксид алюминия или корунд. Белый тугоплавкий порошок, плотность 4 г/см³, $t_{пл.}$ 2044°C, $t_{кип.}$ 3530°C, имеет высокую твердость, приближенную к алмазу [7].

Оксид алюминия — бесцветное неорганическое вещество. Содержит два атома алюминия и три атома кислорода. Встречается в природе в виде корунда и глинозема. Глинозем составляет до 98% α — и γ —модификации оксида алюминия и представляет собой кристаллический порошок белого цвета.

Выделяют несколько основных разновидностей оксида алюминия. Безводный оксид алюминия имеет несколько модификаций кристаллической формы, различающихся характеристиками и сферами применения. Имеются α -, β - и γ -модификации глинозема, при этом α -и γ -модификации представляют из себя чистый оксид алюминия, а β -Al₂O₃ — это вид алюминатов с высоким содержанием окиси алюминия.

α -оксид алюминия или корунд представляет собой минерал в виде крупных прозрачных кристаллов, тригональной сингонии. В зависимости от вида примесей различают красный корунд — рубин и синий — сапфир.

Кристаллы корунда являются рабочими телами лазеров, из рубинов изготавливают камни для точных механизмов.

γ -оксид алюминия имеет кубическую форму. В природе γ -форма не обнаружена, ее получают при термической обработке гидратов оксида алюминия, бемита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и гидраргиллита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). При нагревании $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходит необратимо в α -форму. Используется как носитель катализаторов и осушитель в процессах химических и нефтехимических производств.

β -оксид алюминия имеет гексагональную кристаллическую решетку. Вещество, которое периодически описывают как $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, в действительности не является чистым оксидом алюминия, а обладает рядом алюминатов щелочных и щелочноземельных металлов, отличающихся весьма высоким содержанием окиси алюминия, со следующими общими формулами: $\text{MeO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Me}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, где MeO — это оксиды таких веществ как, кальций, барий, стронций и т. д., а Me_2O — оксиды натрия, калия, лития и др. щелочных металлов.

Присутствие щелочных и щелочноземельных оксидов, в процентном соотношении, может достигать до 8–10%. После нагревания до 1600–1700°C β -глинозем разлагается на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с выделением соответствующего оксида в газообразном состоянии. Присутствие β -глинозема в обожженном материале корунда снижает его механическую прочность, а также электрофизические свойства и поэтому присутствие, является нежелательным. $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ используют как твердый металлопроводящий электролит.

Существует также аморфный оксид алюминия — называемый алюмогель, который образуется при обезвоживании гелеобразного $\text{Al}(\text{OH})_3$ и представляющий некое пористое, иногда прозрачное вещество.

Ориентировочные переходы Al_2O_3 представлены на рисунке 1.2.

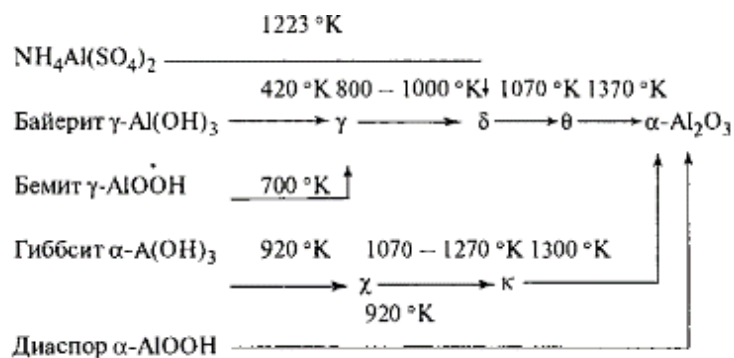


Рисунок 1.2. Модификация Al_2O_3 [7].

AlN – нитрид алюминия. Порошок с окраской от белого до светло-желтого. Температура плавления 2200°C , температура кипения 2517°C , плотность $3,260 \text{ г/см}^3$ [8].

Нитрид алюминия (AlN) – высокочистый, химически однородный керамический материал. Обладает высокой теплопроводностью и хорошими изоляционными свойствами.

Благодаря этим свойствам, нитрид алюминия широко применяют в энергетике и микроэлектронике. Его использование распространено в производстве полупроводниковых подложек, светодиодов и в качестве высокотеплопроводного материала.

Продолжительное время растворяется в минеральных кислотах с высокой температурой. Холодные соляная, серная, азотная кислота и царская водка действуют слабо. Горячий раствор концентрированной щелочи разлагает с выделением NH_3 . Нитрид алюминия имеет высокую устойчивость к высоким температурам в инертных атмосферах. Окисление на воздухе происходит при температуре выше 700°C , а при комнатной температуре наблюдаются поверхностные окисленные слои толщиной 5—10 нм. Этот слой защищает поверхность до 1370°C . Выше этих температур начинается объёмное окисление материала. Материал устойчив в атмосфере водорода и углекислого газа до 980°C . Происходит медленный распад материала в неорганических кислотах при контактировании жидкости с границами зёрен. Также идет медленный гидролиз нитрида алюминия в воде.

1.3. Методы получения

Получение AlON порошка предполагает изготовление керамических порошков, формование и спекание. Только после обжига сырца до полной его плотности, можно добиться высокой оптической прозрачности оксинитрида алюминия. В отличие от сапфира, используя различные методы получения, оксинитрид алюминия может переформировываться в более сложные формы с большими размерами.

1.3.1. Традиционные методы получения

Существуют несколько традиционных методов синтеза оксинитрида алюминия такие как, горячее изостатическое прессование, спекание под давлением или иначе, горячее прессование, реакционное спекание и др., которые требуют применение при высоких температурах до 1950-1980 °С, и продолжительность обжига до 18 ч. Ввиду этого, актуальным остается разработка исследований, которые будут сопровождаться энергоэффективными методами. Один из способов – введение добавок, помогает снизить температуру спекания керамического материала из оксинитрида алюминия, так как образуется жидкая фаза в процессе спекания материала с добавками. Следуя литературным данным, для оксинитрида алюминия, используются такие добавки как, Y_2O_3 , MgO или La_2O_3 . Было показано, что введение в оксинитрид алюминия оксида иттрия в количестве 0,6%, способствует наибольшему уплотнению с относительной плотностью 99,2% [9]. Существуют и другие способы повышения энергоэффективности синтеза оксинитрида алюминия, один из них это метод искрового плазменного спекания (ИПС). Суть этого метода состоит в том, чтобы создать распределение энергии искровой плазмы между частицами материала порошка. Постоянный ток проходит через материал, это позволяет достичь высоких скоростей нагрева и охлаждения, а также уплотнение порошка происходит при более низких температурах и

времени выдержки, чем синтез традиционными методами спекания. Благодаря этому, метод искрового плазменного спекания становится экономически выгодной технологией. Но большая часть исследований, были произведены на образцах с диаметром не превышающим 20 мм. Но больший интерес будет представлять крупногабаритное производство. Ввиду этого, была поставлена цель получение керамических образцов на основе ALON с диаметром 60 мм с помощью метода искрового плазменного спекания, а также изучить влияние спекающей добавки Y_2O_3 на условия синтеза, фазовый состав, физико-механические свойства синтезированной керамики. Сырьем для получения керамики, использовали такие порошки, как AlN, $\alpha-Al_2O_3$ и Y_2O_3 . Изучение фазового состава проводили на лазерном анализаторе частиц «Анализетте 22» Mikro Tec/XT (Fritsch) в блоке мокрого диспергирования. Средний размер частиц составлял 1, 0,3 и 0,2 мкм для AlN, $\alpha-Al_2O_3$ и Y_2O_3 , соответственно. Сырьевые компоненты были смешаны в соотношении, которое соответствует стехиометрическому составу оксинитрида алюминия согласно диаграмме состояния AlN- Al_2O_3 . В качестве спекающей добавки вводили оксид иттрия, в количестве 0,6 мас.%. Для сравнений была подготовлена керамика на основе оксинитрида алюминия без использования спекающих добавок. Компоненты смешивали с применением ультразвука в течение 1 ч и подвергали ИПС на установке KCE FCT H-HP D 25-SD при температурах 1600 и 1700°C с продолжительностью выдержки 1 ч и давлении 50 МПа. Диаметр полученных образцов составил 60 мм. Фазовый состав порошков был исследован с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре D2 Phaser (Bruker) с использованием $CuK\alpha$ – излучения и никелевого фильтра на образцах в виде пластин. Путем сравнения относительных интенсивностей брэгговских отражений на дифракционной кривой и соответствующих им межплоскостных расстояний с данными электронного каталога дифрактограммы проводили идентификацию

кристаллических фаз. Плотность была измерена гидростатическим взвешиванием. Определение трещиностойкости и микротвердости проводили на приборе Tester HV-1000В с использованием нагрузки на индентор 1000 г, ударную вязкость измеряли с помощью маятникового копра фирмы Zwick, а предел прочности при четырехточечном изгибе – универсальной высокотемпературной испытательной машины Zwick. Данные рентгенофазового анализа (рис.1.3) показали, что независимо от содержания оксида иттрия и температуры ИПС, основной фазой в синтезированных образцах является ALON (ICDD PDF-2 №01-080-2173). Наличие слабых брэгговских отражений может быть обусловлено остаточными фазами Al_2O_3 , Y_2O_3 или AlN , и также образованием иттрий алюминиевого граната. Введение оксида иттрия приводит к увеличению содержания оксинитрида алюминия в образцах, об этом свидетельствуют более интенсивные пики на рентгенограммах (рис. 1.3).

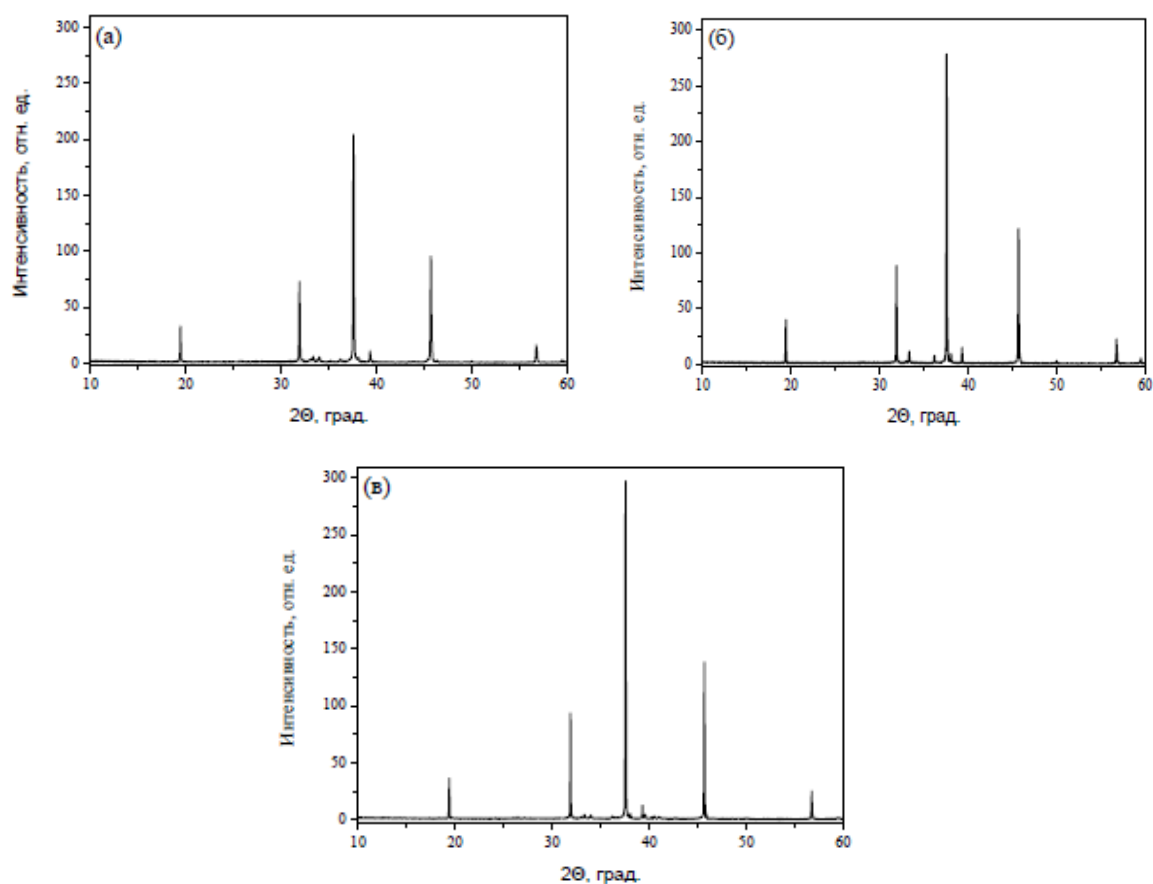


Рисунок 1.3. Рентгенограммы пластин синтезированной керамики: а – образец №3; б – образец №2; в – образец №4

Интерпретированные результаты согласуются с данными работы [10], в которой показано, что оксид иттрия способствует кристаллизации оксинитрида алюминия. Результаты полученных данных физико-механических свойств синтезированных образцов представлены в таблице 1. Видно, что образцы, содержащие спекающую добавку Y_2O_3 , характеризуются самой меньшей открытой пористостью (P_o), более высокой кажущейся и относительной плотностью ($\rho_{каж.}$ и $\rho_{отн.}$, соответственно), а также трещиностойкостью (K_{1C}), что соответствует данным литературы [10]. При этом повышение температуры обжига керамического материала до $1700^\circ C$ приводит к понижению значений последних характеристик. Вероятно, это может быть обусловлено большим размером зерен оксинитрида алюминия, которые образовались в процессе ИПС при более высоких температурах. Микротвердость по Виккерсу (H_V) всех образцов одинакова и не зависит от их состава и условий синтеза.

Таблица 1.1. Физико-механические свойства синтезированных образцов керамики в сравнении с данными литературы

№ обр.	Сод. Y_2O_3 , мас. %	T (ИПС), $^\circ C$	P_o , %	$\rho_{каж.}$, г/см ³	$\rho_{отн.}$, %	K_{1C} , МПа*м ^{1/2}	H_V , ГПа	a_n , Дж/мм ²	$\sigma_{изг}$, МПа
1	0	1600	0,2	3,64	98,4	3,6	17	-	-
2	0,6		0,1	3,67	99,2	3,7	17	2	160
3	0	1700	0,8	3,61	97,6	3,5	17	-	-
4	0,6		0,1	3,66	98,9	3,5	17	2	160

Образцы, не содержащие оксида иттрия, трескались при охлаждении, что связано с появлением остаточных напряжений в материалах вследствие высокой скорости их охлаждения при ИПС. При получении изделий небольших размеров величина напряжений мала, тогда как увеличение габаритов приводит к росту напряжений вплоть до значений,

которые превышают предел прочности материала. Оптимизация режима охлаждения керамики позволяет в дальнейшем определить ее прочность при изгибе ($\sigma_{\text{изг.}}$) и ударную вязкость (аН). Таким образом, в результате проделанной работы синтезирована керамика на основе оксинитрида алюминия с применением метода ИПС. Выявлено, что введение Y_2O_3 способствует снижению температуры спекания, увеличению содержания ALON и значений трещиностойкости. Повышение температуры ИПС с 1600 до 1700°C приводит к снижению относительной плотности и деградации свойств керамики. Представлено, что метод ИПС позволяет изготовить крупногабаритные образцы оксинитрида алюминия (диаметром 60 мм) только в присутствии спекающей добавки Y_2O_3 .

1.3.2. Метод карботермического восстановления – азотирования

Композитные нанопорошки системы $AlN-AlON-Al_2O_3$ были получены способом карботермического восстановления - азотирования [11]. Компоненты исходной смеси были получены из водного раствора нитрата алюминия ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) и углеродсодержащего вещества ($C_{12}H_{22}O_{11}$ свойство). Первоначально полученный гидроксид алюминия смешивали с водным раствор сахарозы. Смесь сушили в сушильной камере при 100°C в течение 5 ч и затем подвергали пиролизу в потоке аргона при 600°C в течение 4 ч. Конечный продукт представлял собой смесь нанодисперсного $\gamma-Al_2O_3$ и аморфный углерод (с размером частиц $\leq 0,1$ мкм). Содержание углерода в смеси было больше, чем содержание углерода, необходимого для образования стехиометрическое соединение $5AlN \cdot 9Al_2O_3$ на 30%. Полученный прекурсор подвергали термической обработке в токе азота при 1450 и 1600°C с изотермической выдержкой в течение 2-4 сек. Цилиндрические керамические изделия диаметром 6 мм и высотой 5 мм были изготовлены из порошков, синтезированных при температурах 1450 и 1600 °C в течение 2, 3 и 4 ч.

Спекание под высоким давлением осуществлялось при давлении 7 ГПа в высокотемпературной среде высокого узла давления в виде наковальни с отверстием, в котором давление передается твердым телом средой, при температуре 1750 °С в течение 110°С. Синтезированные продукты были исследованы с помощью рентгеновской дифракции (Xrd) метод в излучении CuKa (дифрактометр Siemens D-500, Мюнхен, Германия). Проценты кристаллических фаз оценивались по интенсивностям пиков синтезированных фаз и соответствующих пиков стандартов. Были записаны ИК-спектры с помощью спектрометра Specord M 80 (Karl Zeiss, Германия) и проанализированы " спектры Шифрование 20 " компьютерная программа. Эта программа позволяет выполнять суммирование спектров разной интенсивности. Исследование электронной микроскопии и электронно-зондового рентгеновского микроанализа проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа типа HU-200F. Эти механические свойства (микротвердость и вязкость разрушения) определяли с помощью Леко Тестер микротвердости 300АТ и индентор Vickers под нагрузкой 10 N с временем выдержки 15 сек [12].

По данным XRD, порошок, синтезированный при 1450 °С в течение 4 ч, содержит две кристаллические фазы: нитрида алюминия и Al_2O_3 (Рис. 1.4 а). С увеличением температуры обработки и времени, интенсивность пиков глинозема уменьшается, пики алюминиевого оксинитрида появляются, и интенсивность пиков нитрида алюминия возрастает (рис. 1.4). В порошке, синтезированном при 1600°С в течение 3 ч (рис. 1.4 b), главные фазы AlN и AlON, и в порошке синтезированном на 1600°С в течение 4 ч (рис. 1.4 c), AlON фаза доминирует, и интенсивность пиков становится несколько меньше. Эти изменения совпали с изменениями относительного содержания соответствующей фазы.

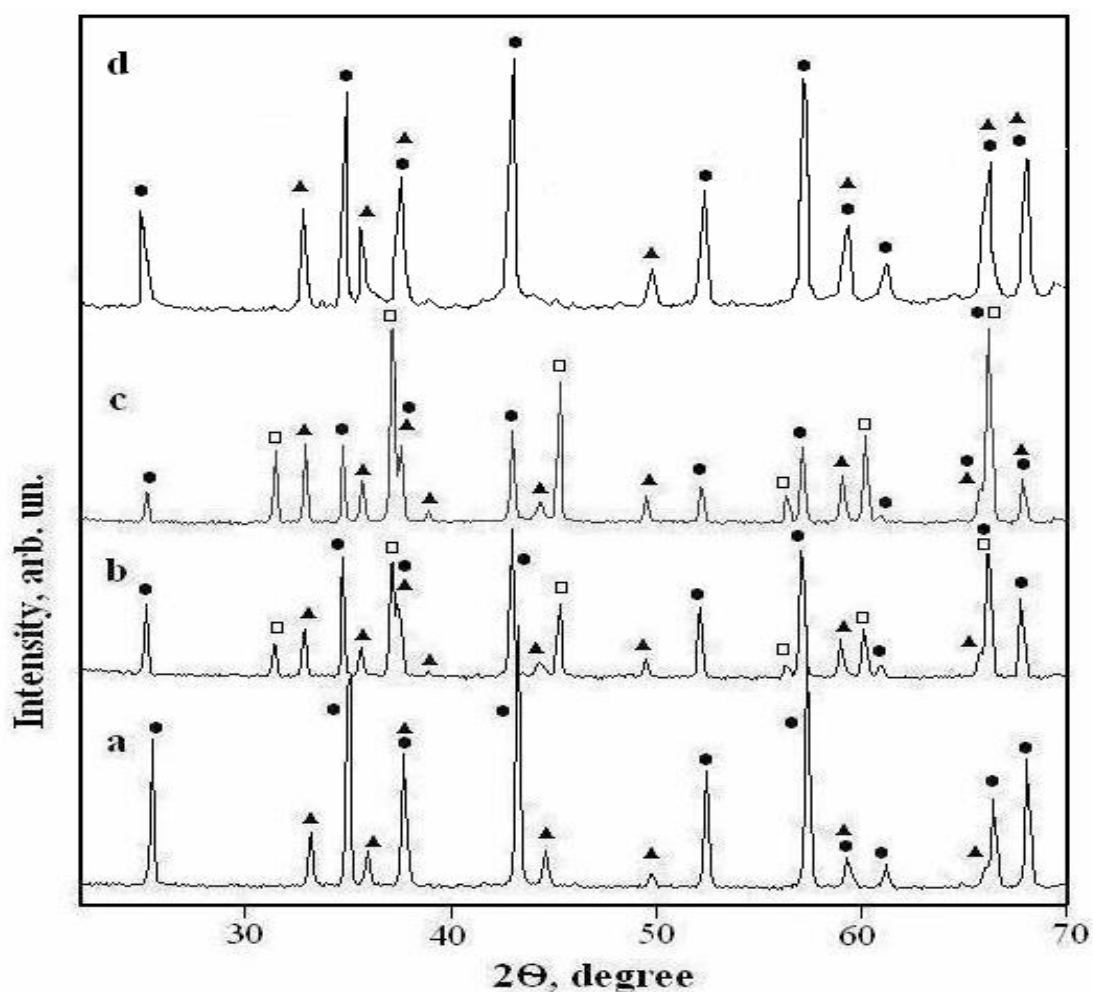


Рисунок 1.4. Фрагмент рентгеновских дифракционных картин порошков, синтезированных при (a) 1450 °C в течение 4 ч, b) 1600 °C в течение 3 ч, c) 1600 °C в течение 4 ч и d) керамика. (●) Al_2O_3 ; (▲) AlN ; (□) AlON .

Для Al_2O_3 и AlN отмечается увеличение межплоскостных расстояний. Это указывает на нестабильность кристаллической решетки оксида и нитрида алюминия в условиях их взаимодействия при высоких температурах. В картинах XRD порошков синтезированных при 1450°C, слабо расширена линия углерода при $d = 0,3348$ Нм ($2\theta = 26,603$ анг) присутствует. Это говорит о том, что процесс карботермическое восстановление Al_2O_3 при этой температуре не исключено и что большая часть углерод находится в аморфном состоянии. ИК-спектр исходной смеси (рис. 1.5 а) типичный спектр аморфный глинозем ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (рис. 1.5 f) [13].

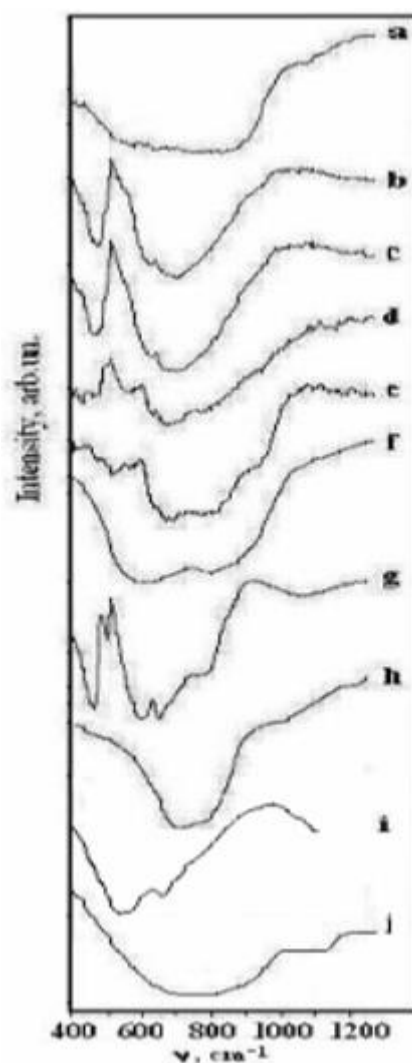


Рисунок 1.5. ИК-спектры поглощения (а) исходная смесь (предшественник) и смесь термообработка при температуре (b) 1450 °С в течение 2 ч; (c) 1450 °С в течение 4 ч; d) 1600 °С в течение 3 ч; e) 1600 °С в течение 4 ч; (f) аморфный Al_2O_3 стандарт; g) Стандарт $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; h) AlN стандарт; (i) стандарт порошка AlON; (j)

Вдоль стандарта порошка С увеличением температуры обработки и время, этот ИК-спектр (см. 1.5 b, c) преобразуется в спектр корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Рисунок 1.5 g). Это означает, что происходит преобразование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [14]. При температуре 1450°С, существенные ослаблять и расширять полос поглощения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ отмечено (рис. 1.5 d). Это свидетельствует о беспорядке и разрушении решетки корунда и образование AlN (см. 1.5 h). С увеличением времени обработки при 1600°С, их спектр заметно меняется (рис. 1.5 e). Учет данных

рентгенофазового анализа, наиболее вероятной причиной этого изменения должно быть образование нитрида алюминия и оксинитрида алюминия. Из формы ИК-спектра, показанной на рис.1.5 е, мы можем заключить, что появление полосы поглощения при $\nu \sim 550 \text{ см}^{-1}$ может быть связано с формированием ALON фазы [15, 16] (см. рис. 1.5 i). Для подтверждения данной гипотезы проведено компьютерное моделирование на котором были выполнены спектры. Построены суперпозиционные спектры для следующих пар соединения: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlN; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlN; ALON кристаллический (порошок) и AlN; фильм AlN и ALON; ALON с кристаллическое и фильм; ALON с кристаллическое и пленка и AlN; и состав из ALON кристаллический и пленочный, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlN (рис. 1.6). Для каждой пары соотношение компонентов постепенно изменялось. Наложение ИК-спектров, построенных для различных содержаний γ - и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Рисунок 1.6 а) проиллюстрировано постепенное сужение полосы поглощения γ -фазы и формирование полосы поглощения α -фазы. В $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и преобразование характерно для температурного диапазона 600-1400 °C [16] и наблюдается в спектрах а, в, с на рис. 1.5. Модельные спектры систем $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ (см. рис. 1.6 б) показано, что $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазы можно оценить по изменению интенсивности полосы при $\nu \sim 470 \text{ см}^{-1}$. Эта полоса наблюдается при содержании корунда в смеси до 10 %. Суперпозиция спектров AlN с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 1.6 с) или AlON (см. рис. 1.6 d) сопровождается расширением полосы поглощения AlN в качестве вклада $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или AlON в спектр увеличивается. Таким образом, расширение экспериментального ИК спектры при температуре выше 1600 ° C (рис. 1.5 d, e) можно отнести к увеличению вклад поликристаллического AlON в спектр нитрида алюминия и частично в преобразование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (как видно из рис. 1.6) в процессе развитие карботермического восстановления $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в среде азота. Принимая во внимание, что зарождение AlON может начинаться с образования пленки на поверхности частиц Al_2O_3 и AlN, ИК-спектр AlN с

пленкой AlON имитация (рис. 1.6 е). Установлено, что суперпозиция спектра AlN с спектр пленки AlON приводит к образованию широкой полосы поглощения (или плеча) при $\nu \sim 570 \text{ см}^{-1}$ в спектре нитрида алюминия и его последующего расширения. Поскольку AlON может присутствовать в исследуемом порошке как в кристаллическом, так и в аморфное состояние (в виде пленок), суперпозиция ИК-спектров для этих двух состояний было исполнено. Это видно из рис. 1.6 f это, как вклад поликристаллического компонент AlON увеличивается, полоса поглощения пленок AlON превращается в плечо на главной широкой полосе. Из сравнения модельных и экспериментальных спектров можно сделать вывод, что экспериментальный спектр термообработки порошка при 1600 °C в течение 3 ч (см. рис. 1.5 d) близко к спектр суперпозиции, обозначенный на рис. 1.6 ч символ ●. Она состоит из преимущественно спектров $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (~50%), AlN (~15%), кристаллического AlON (~10,5%) и пленки AlON (~24.5%). Экспериментальный спектр порошковой смеси, термообработанной при 1600 °C в течение 4 ч рис. 1.5 е) близок к спектру суперпозиции, отмеченному на рис. 1.6 g по символу ○. Он состоит преимущественно из спектров пленки AlON (~49%), кристаллического AlON (~21%) и AlN (~30%).

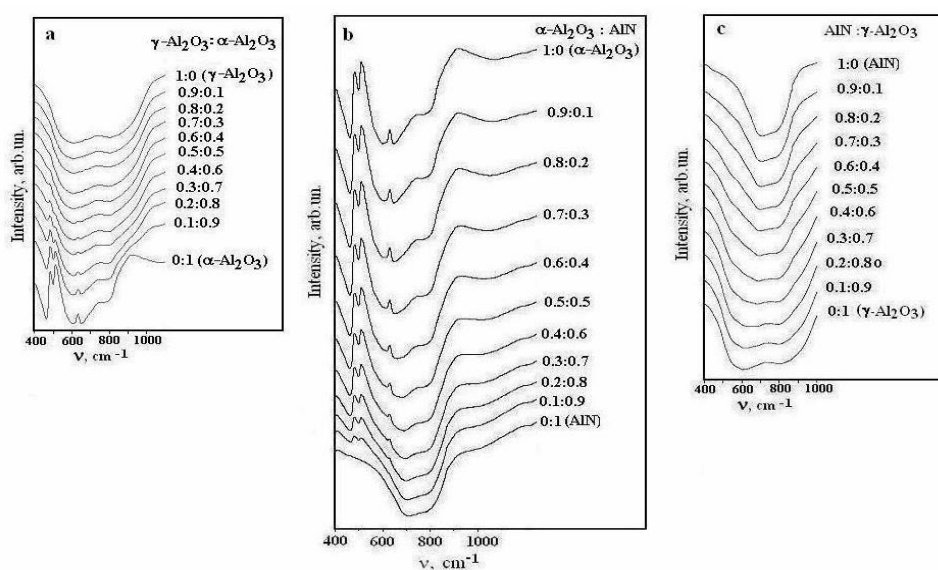


Рисунок 1.6. Компьютерное моделирование ИК-спектров поглощения (a) ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); (b) ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$); (c) ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$)

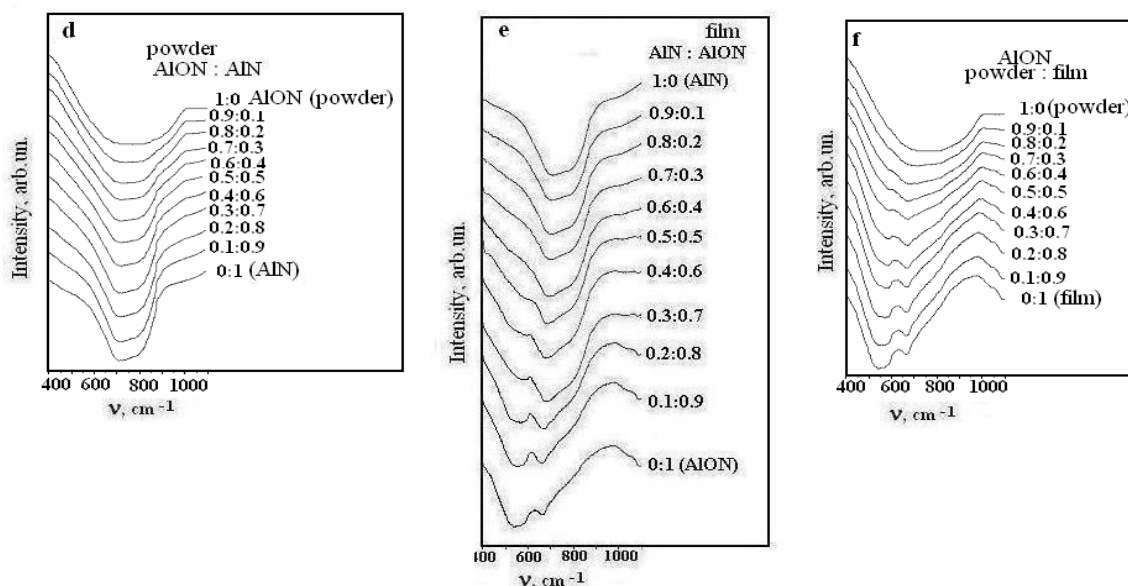


Рисунок 1.6. Компьютерное моделирование ИК-спектров поглощения (d) (порошок AlON + AlN); (e) (пленка AlN + AlON); (f) (AlON порошок + один фильм)

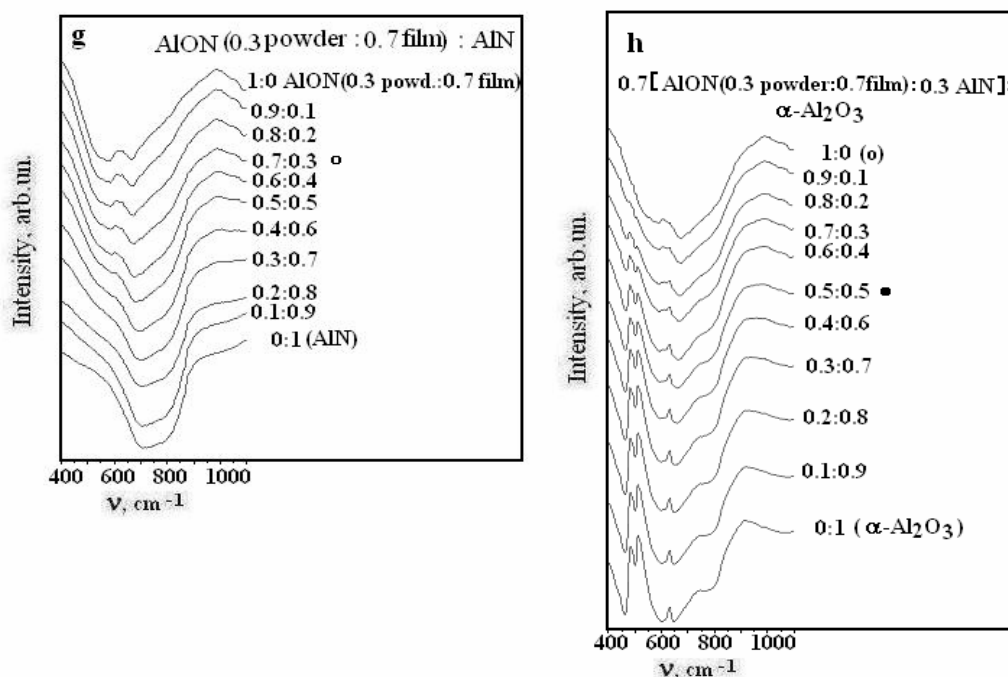


Рисунок 1.6. Компьютерное моделирование ИК-спектров поглощения (g) (Порошок квасцов + фильм квасцов + AlN); (h) (порошок AlON + вдоль пленка + AlN + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Таким образом, проведенные исследования показали, что порошки, синтезированные при 1450 °C состоят преимущественно из частиц AlN и Al_2O_3 и что порошки синтезируются при температуре 1600 °C состоят из

AlON, AlN и Al₂O₃. Часть AlON присутствует в виде аморфных пленок, а другая часть-кристаллические частицы.

Согласно данным XRD, после спекания порошков, синтезированных при 1450 и 1600 °С в течение 4 ч в образцах наблюдаются две основные фазы, а именно Al₂O₃. Сверх того, после выхода порошков синтезированных при 1450°С, в картинах XRD, появляются линии графита. После спекания порошков, синтезированных при температуре 1600 °С, остаются только следы графита.

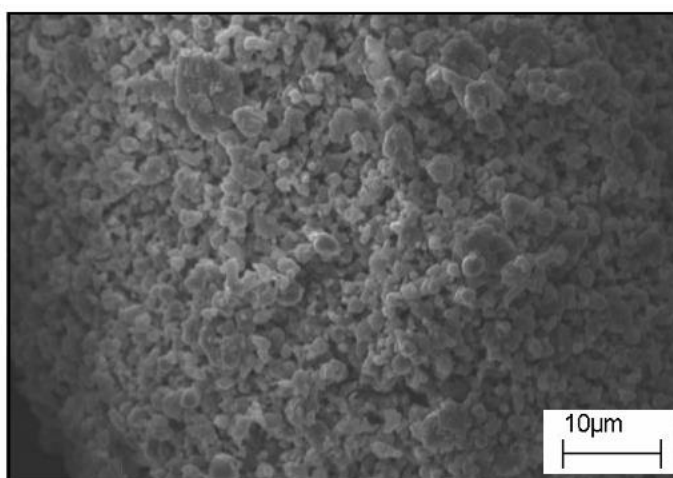


Рисунок 1.7. Электронная микрофотография порошка синтезированных при 1600 °С в течение 4 часов.

На рисунке 1.8 представлен мелкозернистый керамический материал с размером зерен от 0,5 до 2 мкм. Поры преимущественно расположены на границах зерен (см. 1.8 b).

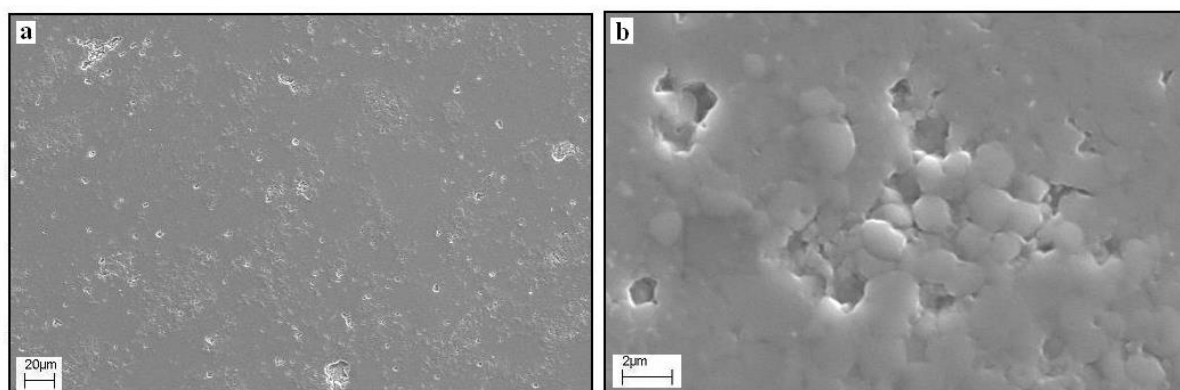


Рисунок 1.8. Электронная микрофотография образца, полученного из (a) «низкотемпературного» порошка и b) при различных увеличениях.

Результаты рентгеновского микроанализа показали, что в разных местах образцов. Присутствовали Al и O либо, O и N. Кроме того, в образцах, изготовленных из порошков синтезированных при температуре 1450 °C, обнаружен углерод. В этих образцах содержатся Al и O в местах их локализации не соответствовали таковым в Al_2O_3 . Как правило, чрезмерное содержание Al было исправлено. В свою очередь, в местах локализации Al, O, N и C, это довольно сложно было определить фазовый состав. Рентгеновский микроанализ показал отсутствие мест локализации только Al и N. На поверхностях образцов, изготовленных из порошки, синтезированные при 1600 °C, мест локализации N и C не найдены. Было зарегистрировано преимущественно присутствие Al и O с избыточным содержанием Al.

Образцы, спеченные из порошков, синтезированных при 1450 °C, имели твердость 15,2 средний балл. Для образцов, полученных из порошков, синтезированных при 1600 °C твердость увеличивается до 19,5 ГПа. Это влияние приписано к более высокому сцеплению между зернами произведенными диффузионный процесс и отсутствие существенных количеств углерода в структуре [17]. Вязкость разрушения (K_{Ic}) материала оценивалась по формуле [18-20]:

$$K_{Ic} = 0,016 (E/H)^{0,5} \cdot P / c^{1,5},$$

где E-модуль упругости (ГПа);

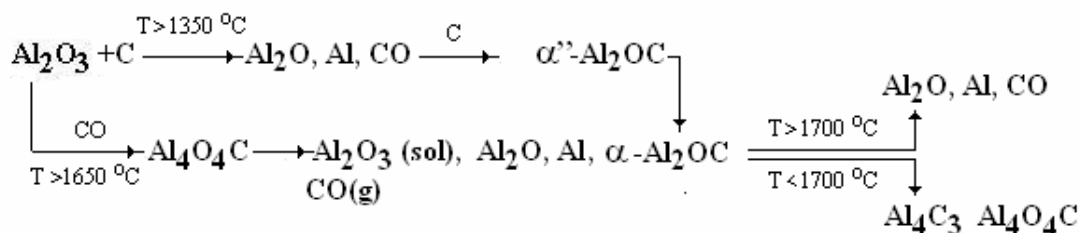
H-твердость по Виккерсу (ГПа);

P-приложенный нагрузка (N);

c-Средняя длина трещины, измеренная от угла углубления до подсказка отказа (mm).

Установлено, что вязкость разрушения составила около 7,2 МПа•М^{1/2} для образцы спеченные от порошков синтезированных на °C 1450 и около 6.1 МПа•m^{1/2} для образцы, спеченные из порошков, синтезированных при 1600 °C.

Общая схема карботермического восстановления глинозема может быть представлена следующей реакцией:



Следует отметить, что на стадии синтеза порошков, формирование кристаллических фаз, таких как алюминий оксикарбид ($\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$) и карбида алюминия (Al_4C) не был зарегистрированный. Однако, обнаружение графита в спеченных образцах "низкой температуры порошок" указывает на то, что темный цвет порошка и спеченных образцов обусловлен наличие свободного углерода. Таким образом, можно констатировать, что выбранный режим карботермического восстановления реализовано в рамках формирования Al_2O и Al с удержанием определенного количества Al_2O_3 и C . Образование различных продуктов восстановления в потоке азота указывает на одновременная реализация различных механизмов образования нитрида. Например, азотирование Al приведет к образованию AlN (синтез из элементов), тогда как Al_2O_3 может быть основой для образования частиц AlON . Замещение кислорода азотом в структуре Al_2O_3 и замещение азота для кислорода в структуре AlN (что, очевидно, связано с аналогичными размерами атомы азота и кислорода) образуют основу образования оксинитрида алюминия различного состава на поверхности соответствующих частиц [21]. Изменения в межплоскостные расстояния Al_2O_3 и AlN является следствием указанного процесса. Таким образом, кроме однофазных кристаллических частиц AlN и AlON , частицы Al_2O_3 и AlN с AlON должны присутствовать на поверхности пленки. Вот почему в ИК-спектрах, которые представляют информацию преимущественно о поверхности твердого тела регистрируется спектр AlON пленок.

Некоторые варианты образовавшихся частиц со сложной дефектной структурой представлены на рис 1.9/

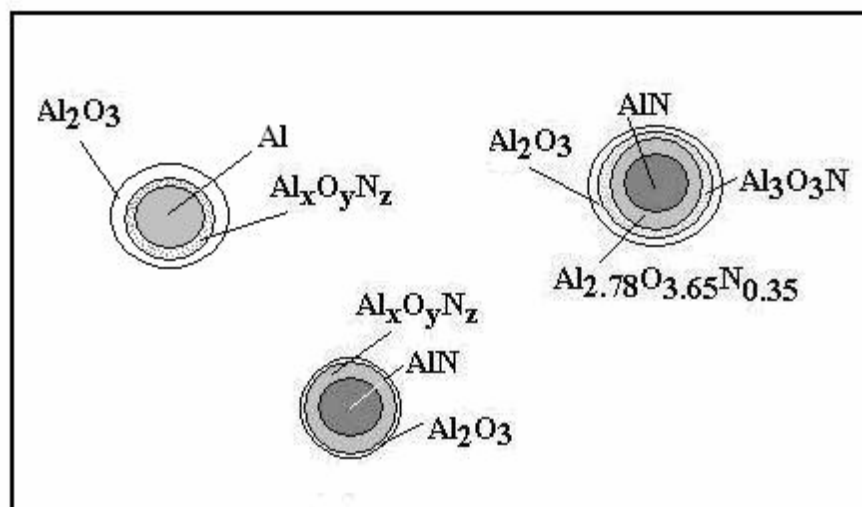


Рисунок 1.9. Упрощенные модели дефектной структуры образующихся частиц.

Образование мелкозернистой структуры спеченных образцов можно объяснить склонностью к агрегации высокодисперсных частиц исходного порошка.

Формирование дисперсной зернистой структуры можно объяснить особенностями процесса спекания под высокими давлениями, а именно, коротким временем действия, обжатие обработанного порошка на первом этапе процесса и замедления диффузионных процессов при высоких гидростатических факторы давления. Поскольку температура спекания выше температуры синтеза, процесс карботермического восстановления пленок Al_2O_3 и AlON , сопровождающегося выделением CO_2 и снова начинается формирование пор. С учетом дефектной структуры Al_2O_3 и частицы AlN , можно предположить, что, прежде всего, поверхностные оксинитридные и оксидные слои частицы уменьшаются. После чего, приводящий к совместному действию высокой температуры и высокого давления, кристаллический ALON разлагается на оксид алюминия и нитрид алюминия [22]. Таким образом, в конечном спеченном продукте присутствуют только Al_2O_3 и AlN . Полученная композитная керамика

обладает достаточно высокой твердостью и трещиностойкостью (K_{Ic}), которые сопоставимы с материалами, полученными на основе огнеупоров соединений титана [23]. Не маловероятно, что эти свойства предоставлены Al_2O_3 , который обладает отличными механическими свойствами, когда его зерна находятся в определенном состоянии [24, 25]. Иными словами, фаза графита повышает вязкость разрушения (трещиностойкость) и уменьшается твердость получаемой керамики. Размер зерна в керамике из порошка полученный при $1400^{\circ}C$ имеет 1,5 - 1,8 мкм, а 2,7-3,0 мкм из порошка, полученного при $1600^{\circ}C$. Этот довольно высокая твердость керамики выше, чем твердость нитрида алюминия и оксинитрид и сравним с или даже выше, чем твердость оксидов алюминия (их твердость колеблется от ~ 15 до ~ 20 ГПа), которое самый трудный компонент материала. Поэтому фазы нитрида алюминия и оксинитрида оказывают усиливающее действие. Этот получена вязкость разрушения, которая в зависимости от условий синтеза порошка колебалось от 6.1 до 7.2 МПа $\cdot m^{1/2}$ довольно хорошо для материалов этой системы. Итак, для керамики из ALON– Al_2O_3 системы, полученные спеканием без давления в интервале температур 1600– 1900 $^{\circ}C$ имело твердость трещиноватости 2 до 4 МПа $\cdot M^{1/2}$ в зависимости от алюминиевой окиси содержание и температура спекания [26].

Процессы карботермического восстановления $\gamma-Al_2O_3$ углеродом в потоке азота при температуре 1450 $^{\circ}C$ в течение 4 ч и при температуре 1600 $^{\circ}C$ в течение 4 ч не были завершены, благодаря чему продукты содержали свободный углерод. Основные фазы синтезированного составными порошками были Al_2O_3 , AlN и AlON. На поверхностях глинозема и алюминия одни пленки из частиц нитрида. В процессе подготовки керамики спеканием под высоким давлением кристаллический AlON участок сформированный в порошках разложенных вполне в алюминиевую окись и нитрид алюминия, и свободный углерод преобразованный в кристаллический участок графита.

1.3.3. Шликерное литье из водных суспензий

Предпочтительным для смешения оксида и нитрида алюминия являются неводные среды, такие как этанол, ацетон, метанол, изопропиловый спирт и т.д., так как AlN обладает высокой реакционной способностью к гидролизу с водой. Известный факт, что AlN разлагается в AlOOH , а затем $\text{Al}(\text{OH})_3$ и NH_3 во время гидролиза. Данные реакции коагулируют суспензии через 2-3 ч инкубационного периода в воде, ограничивая тем самым возможности создания водных суспензий с содержанием твердого вещества выше 60% мас. Несмотря на реакцию гидролиза AlN, Миллер и Каплан [27] все же попытались получить оксинитрид алюминия из водных суспензий Al_2O_3 и AlN. В этом методе, порошок AlN был добавлен в водную суспензию оксида алюминия и период помола был ограничен до 2 ч после добавления AlN, чтобы избежать гидролиза. Суспензии делят на шликерное литье и фильтрацию под давлением. Не так давно оксинитрид алюминия был получен с помощью водных суспензий с высоким содержанием твердого вещества, с использованием алюминия с модифицированной поверхностью и AlN порошков. Водные суспензии были сформированы шликерным литьем и литьем из геля, и спекались при температуре выше 1900°C для достижения уплотнения.

Несмотря на приведенные выше методы, Миллер и Каплан попытались произвести однофазный ALON через водные методы обработки, спеченные образцы не смогли показать 100% плотность и микроструктура содержала поры как на межзеренных и внутризеренных гранях. Возможная причина образования пор может быть улавливание газа Al_2O , который появляется из-за испарения Al_2O_3 во время реакции восстановления между оксидом алюминия и AlN с образованием ALON фазы. Корбин и др. [4] наблюдали эволюцию соединения Al_2O в качестве основного пара Al_2O_3 при температуре выше 1600°C в восстановительной

атмосфере графитовой печи. Кроме того, зарастание пор в микроструктуре может происходить, если скорость подвижности пор является меньшей, чем скорость подвижность зерна во время спекания и роста зерна. Хотя последняя причина может контролироваться в определенной степени путем регулирования режима спекания, а первую из вышеуказанных, важно контролировать, так как выделение газа напрямую связано с образованием фазы ALON.

Выделение газа и последующее формирование пор вредно, особенно для оптической прозрачности ALON, поскольку возникают центры рассеивания падающего света и уменьшается прозрачность из-за разницы показателей преломления между зерном и запертые внутри пор газами. Крелл и др. [28] сообщили о том, что даже пористость 0,01% делает керамику оптически неоднородной и уменьшает светопередачу. Поэтому, чтобы добиться прозрачности, очень важно изготовить спеченный ALON с нулевой процентной пористостью.

В работе [28] исследование проводилось в два этапа. В первой фазе однородная смесь оксида алюминия и порошка AlN подвергали спеканию при 1850°C с образованием однофазного порошка ALON. На этом этапе образуется не только одна фаза ALON, но и газы Al_2O_3 , которые появляются во время реакции и устраняются через поры между частицами порошка.

На втором этапе, полученный порошок ALON смешивают с водой, с получением водной суспензии с высоким содержанием твердых частиц, полученный шликер сушат и спекают для получения 100% плотной и прозрачной ALON керамики.

Формирование водного шликера и технология литья хорошо разработана для многих керамических систем и является предпочтительнее из-за её пригодности для изготовления керамических изделий сложной формы. К тому же, этот процесс является весьма подходящим для изготовления сырца с высокой однородностью и минимальными

дефектами. Кроме того, формование по мокрому способу, обеспечивает свободу каждой частицы в суспензии, устанавливая ее оптимальное положение в процессе разлива и обеспечивают тесную координацию, что приводит к повышению начальной плотности.

Водный способ шликерного литья был успешно применен для изготовления прозрачной ALON керамики. Модификация поверхности сырого, синтезированного порошка ALON фактически был осуществлен путем обработки фосфорной кислотой. Стабильную водную суспензию ALON с высоким содержанием твердых частиц получают для последующего формования методом шликерного литья. Сформованные образцы дополнительно сушат и спекают для достижения 100% уплотнения. В общей сложности, полированные образцы ALON, толщиной 2 мм, показали светопропускание до 80% в диапазоне длин волн между 0.22 и 6 мкм.

Данный способ используется для изделий простых и сложных форм, таких как полусферические купола для ракет.

1.3.4. Микроволновое спекание

Микроволновое спекание представляет собой новый процесс спекания, принципиально отличается от обычного спекания. Обычном спекание происходит при температуре, генерируемой внешними нагревательными элементами (в случае электронагрева), а затем передается к образцам посредством излучения, теплопроводности и конвекции.

В процессе СВЧ, обрабатываемые материалы поглощают СВЧ излучение, а затем преобразовывают микроволновую энергию в тепло внутри самого объема образца, и, следовательно, нагрев происходит очень быстро. Микроволновое спекание материалов значительно выше по эффективности использования энергии, повышения скорости реакции и спекания, время цикла и экономии затрат.

Некоторые высоко прозрачные керамические образцы, такие как оксид алюминия, шпинель, и нитрид алюминия, были успешно приготовлены процессом микроволнового спекания. В сравнении с обычным процессом спекания, микроволновое спекание для керамических образцов с высокой степенью прозрачности может проводиться при более низких температурах и более короткое время спекания. В исследованиях [29] синтез однофазного AlON микроволновым излучением проводится при нагреве 1650°C в течение 1 ч. Но плотность обожженных образцов составляла лишь 82% от теоретического плотность AlON и они были непрозрачными. Это означает что в синтезируемых образцах не достигается полное уплотнение, даже если формируется одна фаза AlON.

Для получения полностью прозрачной плотной AlON керамики, образцы нуждаются в дальнейшем спекании при более высоких температурах.

Результаты, полученные в работе [29] показали, что полностью плотные и очень прозрачные образцы AlON керамики могут быть получены микроволновым спеканием при 1800 ° C и временем выдержки 60 мин при этой температуре.

AlON образцы в этой работе были подготовлены путем смешивания высокой чистоты α -Al₂O₃ порошок и AlN порошок. Было обнаружено, что добавление небольшого количества Y₂O₃ увеличивает уплотнение и улучшает прозрачность спеченных изделий во время микроволнового спекания. Поэтому исходная смесь содержала 67,5 мольных процентов Al₂O₃, 33,5 мольных процентов AlN, и 0,5% (по массе) Y₂O₃, в форме Y(NO₃)₃·6H₂O. Порошок с 3 мас.% связующего вещества (акрилоид) был размолот в шаровой мельнице в ацетоне в течение 24 ч. После сушки смесь прессовали одноосно в гранулы диаметром 12,7 мм и высотой 3 мм при давлении 30 МПа. Далее, гранулы изостатически прессовали при 250 МПа в течение 5 мин.

Микроволновое спекание проводилось с использованием самодельной печи 1,5 кВт, 2,45 ГГц. Скорость нагрева поддерживалась около 100 °С / мин с помощью управления мощности СВЧ. Теоретическая плотность AlON около 3,69 г / см³. Было установлено, что образцы, спекаемые при 1700 °С в течение 1 ч с плотностью 3,60 г/см³ (>97,5% от теоретической плотности) по-прежнему непрозрачны или слегка прозрачны. Образцы спекаемые при 1750 °С в течение 1 ч с плотностью 3,67 г/см³ (>99,4% от теоретической плотности) были совершенно прозрачными. Тем не менее, за счет повышения температуры спекания до 1800°С и сохраняя выдержку времени без изменений, плотность образцов не увеличивается, но прозрачность образцов значительно улучшилась.

1.4. Используемые добавки

Хорошо известно, что некоторые редкоземельные металлы могут быть использованы как спекающая добавка для удаления микроструктурных неоднородностей, таких как поры и вторичные фазы для достижения полностью плотного и прозрачного ALON порошка. Например, La₂O₃ или Y₂O₃ использовался как спекающая добавка для достижения пропускаемости ALON керамического [30,31]. Кроме того, при добавлении в систему MgO, Y₂O₃ и La₂O₃ были доказаны как эффективные спекающие добавки для уплотнения ALON керамического [32].

Предполагается, что остаточные поры являются основным фактором, ухудшающим прозрачность оптической керамики. Эти поры в результате спекания ALON порошка могут быть уменьшены и устранены с введением небольшого количества спекающих добавок, таких как Y₂O₃, La₂O₃ и MgO. Mg²⁺ имеет похожий ионный радиус, что Al³⁺ в оксинитриде алюминия (ионный радиус 0.65 и 0.50 Å для Mg²⁺ и Al³⁺, соответственно), Y³⁺ и La³⁺ имеют одинаковые поливалентности как Al³⁺. Цзюнь Ван и

соавт. получили ALON порошок из со-легированных 0.12 мас.% Y_2O_3 и 0.09 мас.% La_2O_3 с относительной плотностью более 99 %, линейное оптическое пропускание через 4 мкм составляет до 80.3 %. Это подтверждается Ли и соавт. [33], что микроструктура γ -Алон порошка дополнительно уплотняет путем легирования с Y_2O_3 . Шен Ци и соавт. исследовали влияние Y_2O_3 и MgO на размер зерна и остаточную пористость оксинитрида алюминия. При добавлении 0.02 мас.% MgO и 0.16 мас.% Y_2O_3 , размер зерна и пористость уменьшаются [34]. Однако совместное влияние легированных MgO в сочетании с Y_2O_3 и La_2O_3 на уплотнение ALON порошка, получило ограниченное внимание.

1.5. Области применения

Прозрачный AlON представляет собой сочетание превосходных механических и оптических свойств, химическую устойчивость и термостабильность. AlON изготовлен с помощью обычных методов спекания порошка, которые дешевле, чем методы роста кристаллов, которые используются для выращивания сапфира. Кроме того, он может быть изготовлен в больших размерах и заданных размеров и формы. Его потенциальное применение складывается из его хороших свойств и относительно низкой стоимости.

Потенциальные применения AlON находят в качестве:

1. прозрачной брони - с точки зрения объема, это самый большой потенциальный рынок для AlON [35]. Коммерческая прозрачная броня состоит из слоев пластика и стекла, при использовании твердой прозрачной керамики в верхнем слое, можно увеличить баллистические характеристики брони. По сравнению с обычным стеклом / полимерами, используемых против бронебойных патронов, AlON обеспечивает эквивалентную защиту при половине веса и толщины. Применение в качестве брони включает в себя защитные маски, окна наземного транспорта и иллюминаторы самолетов [36].

2. ракетных куполов – высокая скорость и ускорение ракет, многорежимные системы электромагнитного наведения нуждаются в куполах, которые смогут противостоять высоким температурам и большим температурным перепадам. Высокая прочность AlON делает его хорошей альтернативой для замены материалов, используемых для ракетных куполов;
3. оптических материалов, использующихся при высоких температурах (например, для ламповых колб), передовых огнеупоров в металлургической промышленности [37].

Высокая твердость и долговечность AlON делают его пригодным для использования в качестве окон сканеров для считывания штрихкодов в супермаркетах и магазинах розничной торговли. Здесь, стойкость к ударным нагрузкам, а также оптическая прозрачность и низкая стоимость, являются важными значениями. AlON продолжает находить новые применения в производстве полупроводникового оборудования из-за его превосходной химической стойкости и способности быть изготовленным в сложных формах, а также в больших размерах, необходимых для этих компонентов.

AlON продемонстрировал отличную прочность при воздействии многих из коррозионных химических веществ, используемых в электронной промышленности. AlON является не только дешевой альтернативой сапфиру, но также аналогом кварца для многих применений. Это означает, что в то время как стоимость приобретения AlON может быть выше, чем кварца, он может иметь общую стоимость ниже, из-за значительно более длительного срока службы в агрессивных средах. [38]

Весьма перспективным является использование прозрачных керамических материалов в качестве микроволновых подложек в запоминающих устройствах и в виде плат для интегральных схем.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основными методами исследования материалов являются, пикнометрический способ определения истинной плотности; рентгенофазовый анализ (РФА); рентгенофлуоресцентный анализ (РФСА); электронная микроскопия.

2.1. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Метод относится к определению фазового состава образца с помощью дифракции рентгеновских лучей и может быть использован для анализа минерального сырья, пылей, порошков и других объектов.

Суть метода рентгенофазового анализа заключается в таком явлении как, дифракция рентгеновских лучей на кристаллическую решетку. Рентгеновские дифрактометры – это новые современные устройства для изучения качественного и количественного анализа. Такая аппаратура позволяет проводить анализы более быстро и качественно. Наиболее простой случай такого явления происходит при рассеянии света на дифракционной решётке. Похожее явление можно наблюдать при рассеянии рентгеновского излучения, которое используется в рентгенофазовом анализе, в качестве рассеивателя выступает кристаллическая решетка фазы. При этом интенсивные пики рассеяния наблюдаются тогда, как выполняется условия Вульфа — Брэгга (рис.2.1):

$$2d \cdot \sin 2\theta = n\lambda , \quad (2.1)$$

где d – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, м;

θ – угол, под которым наблюдается дифракция, град.;

n – порядок дифракции;

λ – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл, м.

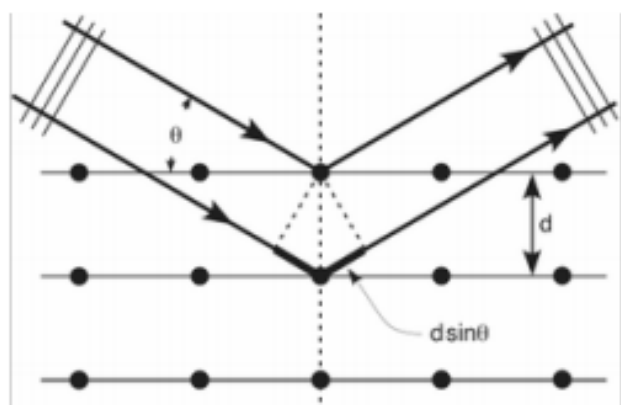


Рисунок 2.1. Схема падения и отражения рентгеновских лучей

Это уравнение используют для расчета межплоскостных расстояний d , характеристикой которой является конкретная кристаллическая решетка. Θ и λ - данные эксперимента. Если условие Вульфа – Брэггов выполняется, то при изменении угла падения рентгеновского излучения регистрируется на рентгенограмме возникновением максимума или почернением на фотопленке. Интенсивность этого максимума или почернения соответствует интенсивности отраженного луча, которое в свою очередь зависит от количества атомов, составляющих данное семейство плоскостей, то есть от "заселенности" атомной плоскости. Поэтому интенсивность отраженного луча также является характеристикой изучаемого объекта.

Для получения дифрактограммы используют дифрактометры. Принципиальная схема дифрактометра показана на рисунке 2.2. Главные составляющие дифрактометра: рентгеновская трубка и детектор, которые размещены на подвижном устройстве, называемом гониометром. Это система точной установки и отслеживания угла излучения по отношению к поверхности образца. Одно плечо гониометра задает угол облучения образца рентгеновской трубкой, другое определяет угол брэгговского отражения излучения от образца (детектируемый сигнал). Детектор непрерывно во время движения (при изменении угла) отмечает интенсивность рентгеновского излучения. Оставшиеся части оптической

схемы дифрактометра вносят излучению такие свойства, чтобы оптимизировать его для решения различных задач дифрактометрических исследований.

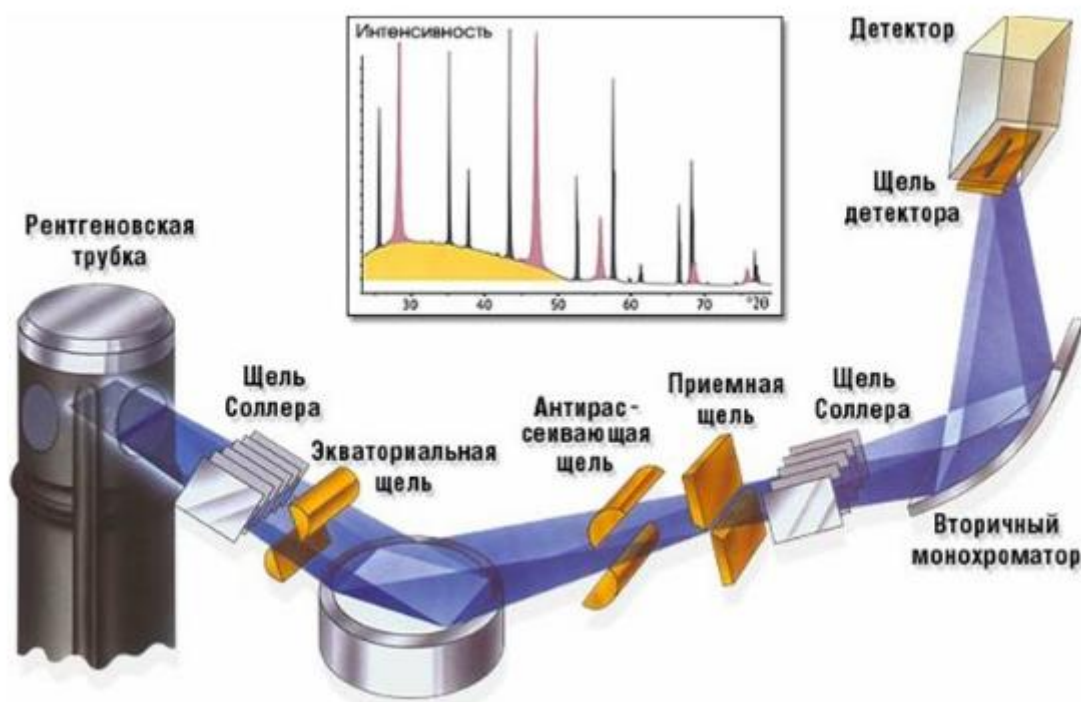


Рисунок 2.2. Принципиальная схема дифрактометра.

Рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000 это весьма компактный рентгеновский дифрактометр общего назначения с вертикальным гониометром, и является установкой для проведения широкого спектра анализов в области рентгеновской дифрактометрии. Использование высокоточного вертикального гониометра позволяет анализировать различные образцы, такие как порошки, тонкие пленки, труднорастворимые и легкоплавкие образцы. Управление установкой осуществляется с помощью компьютера. Это позволяет одновременно измерять и обрабатывать данные.

Для того чтобы определить, какая фаза существует в образце, достаточно произвести расчет рентгеновского снимка, взятого порошковым методом, провести сравнительный анализ полученных

межплоскостных расстояний с табличными значениями. Совпадение экспериментальных значений с таблицей d/n и относительной интенсивностью линий с учетом погрешностей эксперимента позволяет определить фазы, присутствующие в образце. Сравнить начинают с более интенсивных линий. Если три или четыре наиболее интенсивные линии предлагаемой фазы отсутствуют, рекомендуется сравнить полученное значение d/n с табличными значениями для другой фазы. Межплоскостные расстояния для различных неорганических фаз можно найти в некоторых справочниках. Более полный и обновляемый определитель фаз - картотека ASTM (Американское общество испытаний материалов) [39]. В карточках используют химическую формулу нужного соединения, пространственную группу, периоды элементарной ячейки, межплоскостные расстояния и индексы дифракционных линий. Приводится полный перечень линий данного вещества и их относительные интенсивности, а также условия съемки рентгенограммы [40].

Главным достоинством РФА является высокая скорость и точность метода; то, что метод не основывается на сравнении с какими-либо справочными данными, а указывает на кристаллическую структуру, которая наиболее подходит каждой фазе в отдельности. А также, этот метод не требует большого расхода вещества. Анализ можно проводить без нарушения целостности образца или детали; кроме того, метод позволяет оценить количество фаз в смеси.

2.2. Электронная микроскопия

Главным устройством в электронной микроскопии является электронный микроскоп. Он отличается от оптического тем, что для создания изображения используют, не поток света, а поток в электронном вакууме. На рисунке 2.3 представлен электронный микроскоп и его конструкция.

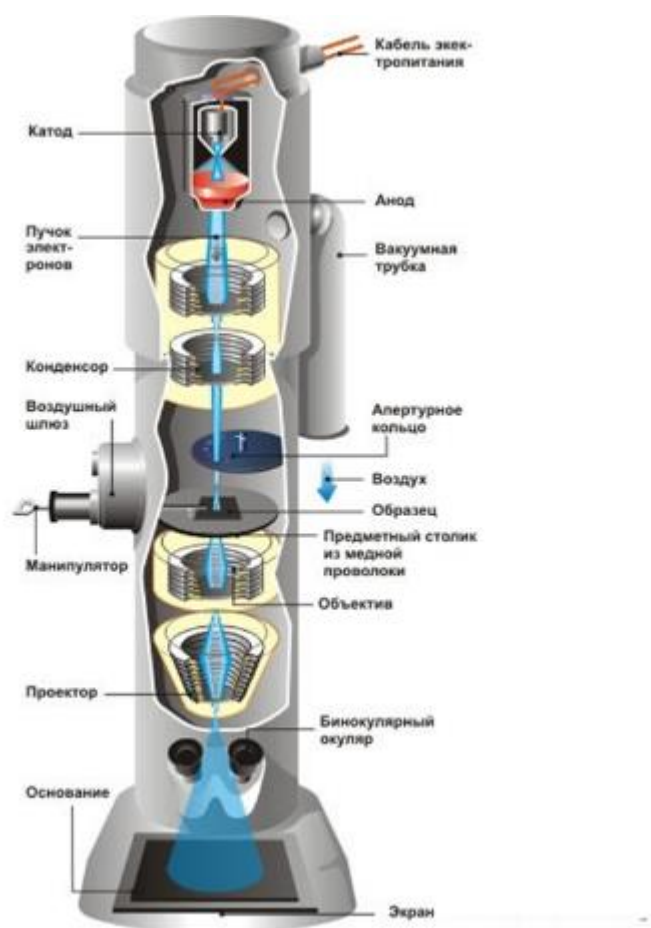


Рисунок 2.3. Конструкция электронного микроскопа [41]

Объектами исследования чаще всего в электронной микроскопии являются преимущественно твердые тела.

Электромагнитные катушки создают электромагнитное поле, которое служит "линзой" фиксации электронов. Также есть возможность наблюдать флуоресцентные изображения на экране в электронном микроскопе и сразу же их фотографировать. Так как объекты электронной микроскопии находятся в глубоком вакууме, их подвергают хорошей фиксации и специальной обработке.

Объекты исследования должны быть очень тонкими, так как потоки электронов сильно поглощаются объектом. Для того, чтобы соответствовать требованиям, используют ультратонкие срезы толщиной 20-50 нм и помещают на тонкую пленку. Разрешающая способность

электронных микроскопов превышает световые и достигает 0,15 нм, что дает возможность получать увеличенное в миллионы раз изображение.

Широкое применение имеет просвечивающая (трансмиссивная) и сканирующая электронная микроскопия.

Электронная микроскопия, просвечивающая, используется для изучения микробов и изучения их ультратонких участков, тканей, а также структуры мелких объектов (вирусов, жгутиков. и другие).

Сканирующая электронная микроскопия применяется при исследовании поверхности объекта.

2.3. Определение микротвердости

Метод определения микротвердости посвящен определению оценки твердости очень мелких (микроскопических) объемов материала. Его применяют для измерения твердости мелких деталей, тонкой проволоки или ленты, тонких поверхностных слоев, покрытий и т. д. Основное назначение - оценка твердости отдельных фаз или структурных составляющих сплавов, а также разницы в твердости отдельных участков этих составляющих. В качестве индентора при измерении микротвердости чаще всего, как и в случае определения твердости по Виккерсу, используют правильную четырехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине 136°. Эта пирамида плавно вдавливается в образец при нагрузках 0,05—5Н. Число микротвердости Н, МПа, определяется по формуле 1.2.

$$H = 1,854 \cdot 10^5 F/d^2 \dots\dots\dots(1.2)$$

где F — нагрузка, Н;

d - диагональ отпечатка, обычно 7—50 мкм.

Для исследования микротвердости в России многосерийно выпускают прибор марки ПМТ-3 (рис.2.4). На чугунное основание закреплена колонна 3 резьбой, а на неё — кронштейн с микроскопом и нагружающим устройством. Для установки кронштейна на требуемой высоте служат гайка 4 и стопорный винт. Микроскоп состоит из тубуса 8,

окуляр-микрометра 7, сменного объектива 10 (40 или 8-кратного) и осветительного устройства 9. Для грубой фокусировки микроскоп можно перемещать по высоте относительно кронштейна винтом 6, соединенным с реечной передачей. Перед вращением винта 6, ослабляют винт, расположенный с правой стороны кронштейна. Для точной фокусировки на резкость микроскоп перемещают в вертикальном направлении вращением микрометрического винта 5. К нижней части тубуса микроскоп прикреплен механизмом нагружения 14.

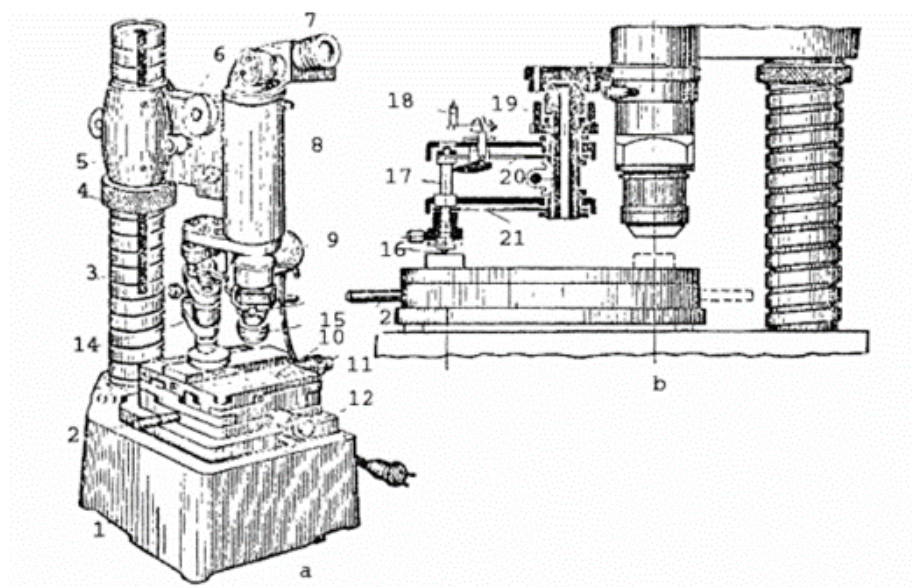


Рисунок 2.4. Схема прибора ПМТ – 3

Грузики в виде дисков с прорезями надевают на стержень 17, в нижнем конце которого крепится оправка с алмазным индентором 16. Стержень подвешен к кронштейну на двух плоских пружинах 20 и 21. При повороте рукоятки 18 на себя стержень 17 освобождается и перемещается под действием грузов вниз, вдавливая индентор в поверхность образца. На основании прибора установлен предметный столик 11, который может перемещаться в двух взаимно перпендикулярных направлениях при помощи микрометрических винтов 12 и 13. Кроме того, столик можно поворачивать рукояткой 2 вокруг своей оси на 180°. Для того чтобы нанести отпечаток, испытуемый образец устанавливают под микроскопом

и выбирают на нем место, в котором необходимо измерить микротвердость. Затем перемещают образец так, чтобы выбранное место находилось под вершиной алмазной пирамиды (поворачивая предметный стол на 180° до упора). После вдавливания индентора и снятия нагрузки с образца последний вновь переводят под микроскоп и измеряют длину диагонали отпечатка [42].

2.4. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФСА)

Суть метода Рентгенофлуоресцентного анализа (РФСА) заключается в исследовании вещества спектроскопическими методами и получение его элементного состава. Этот метод позволяет анализировать широкий спектр элементов от бериллия (Be) до урана (U). На анализируемый материал воздействуют рентгеновским излучением, вследствие чего исследуют собранный спектр. Затем, после облучения атом переходит в состояние возбуждения, в этом состоянии происходит переход электронов на более высокие энергетические уровни. Нахождение атома в возбужденном состоянии в течении порядка одной микросекунды, после чего атом возвращается в первоначальное состояние. После этого, электроны с внешних оболочек начинают заполнять "вакантные" места, а избыточная энергия выделяется в виде фотона, либо энергия передается другому электрону из внешних оболочек (рис. 2.5). Атомы испускают фотоны с энергией строго определенного значения. Затем по энергии и количеству квантов проводят анализ о строении вещества.

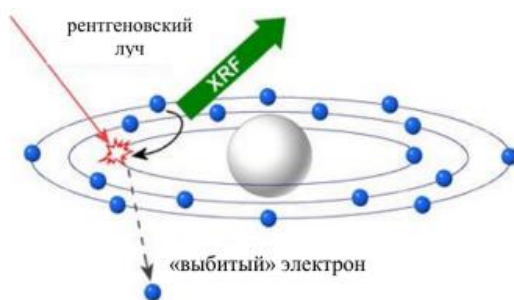


Рисунок 2.5. Схема процесса возникновения рентгенофлуоресцентного излучения

Источниками излучения могут быть использованы рентгеновские трубки и изотопы каких-либо элементов. В связи с тем, что каждая страна имеет свои требования к импорту и экспорту излучающих изотопов, в последнее время используются рентгеновские флуоресцентные приборы. Используются трубки с различными анодами, такими как родий, медь, молибден, серебро и другие аноды. Аноды трубки, выбираются в зависимости от типов задач (элементов, требующих анализа), для решения которых будет применяться данный прибор. Для различных групп элементов используются не схожие по значению силы тока и напряжения на трубке. Для проведения анализа лёгких элементов будет достаточно установить напряжение 10 кВ, для средних 20-30 кВ, для тяжелых — 40-50 кВ [43]. Анализ легких элементов приводит к большому влиянию атмосферы на спектр, для этого камеру заполняют гелием или вакуумируют. После этого, атом возбуждается и специальный детектор регистрирует спектра. Это зависит от спектрального разрешения, как именно фотоны будут отделены от разных элементов, чем лучше, тем точнее. Точное отделение фотонов окажет влияние на точность прибора. До настоящего времени наилучшей возможной разрешающей способностью детектора остается 123 эВ [44].

После попадания фотона на детектор он преобразуется в импульс напряжения, который рассчитывается счетными устройствами и передает сигнал на компьютер. Благодаря пику полученного спектра, можно качественно определить наличие любых элементов в образце. С помощью программы калибровки (количественной градуировки прибора) полученный спектр обрабатывается, а затем получают точное количественное содержание. Программа калибровки создается заранее, на основе стандартных образцов, у которых точно известен элементный состав. Таким образом, при количественном анализе спектр неизвестного вещества сравнивают с известными спектрами, полученными после

облучения стандартных образцов, в результате чего получают информацию о количественном составе вещества.

Данный метод широко применяется в промышленности и исследовательских лабораториях. Метод является простым, быстрым, точным, благодаря этому области применения его продолжают расширяться. [45].

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА

«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
4ГМ72	Тырышкина Екатерина Вячеславовна

Школа	ИШНПТ	Отделение школы (НОЦ)	Н.М. Кижнера
Уровень образования	магистр	Направление/специальность	18.04.01 Химическая технология

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Рассчитаны материальные затраты, амортизационные отчисления используемого оборудования, накладные расходы, затраты на заработную плату исполнителей, отчисления во внебюджетные фонды, а также общий бюджет научного проекта.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	В соответствии с ГОСТ 14.322-83 «Нормирование расхода материалов»
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	В работе рассматривались отчисления во внебюджетные фонды и амортизационные отчисления.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	Измерение характеристик, описывающих качество и перспективность новой разработки на рынке, помогло принять целесообразное решение, о том, что данная разработка является перспективной.
2. Разработка устава научно-технического проекта	Планирование бюджета было распределено главным образом на материальные затраты, оборудование, зарплаты, а также на накладные расходы.
3. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	Сравнение значений интегральных показателей эффективности помогло понять и выбрать более эффективный вариант решения поставленной технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений
2. График проведения и бюджет НИ
3. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОСГН ШБИП	Трубченко Т.Г.	к.э.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4ГМ72	Тырышкина Екатерина Вячеславовна		

4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Выявление и исследование научных проектов с более лучшими техническими параметрами, чем у предыдущих разработок является не достаточным. Так же необходимо произвести расчеты и проверить востребованность изделия на рынке, какова будет его цена, рассчитать бюджет научного исследования, а также сроки выхода продукта на рынок и т.д.

Целью данного раздела является оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований, определение возможных альтернатив проведения научных исследований, планирование и определение эффективности исследования с точки зрения ресурсоэффективности и ресурсосбережения.

4.1. Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Коммерческую привлекательность проекта определяют не только по превышающим техническим параметрам над предыдущими разработками, но и как быстро разработчик найдет ответы на такие вопросы как востребованность продукта на рынке, установление цены, установление бюджета научно-исследовательского проекта и каков будет срок выхода продукта на рынок и т.д.

4.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования

Оксинитрид алюминия является главным продуктом научно-исследовательской работы. Этот прозрачный материал обладает уникальными химическими, оптическими и механическими свойствами,

поэтому он получил наибольшее распространение в области производства прозрачной брони, инфракрасных окон, иллюминаторов и сканеров для считывания штрих-кодов.

Чтобы определить потенциальных потребителей разрабатываемого продукта, следует рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование. В зависимости от категории потребителей (коммерческие организации, физические лица), необходимо использовать соответствующие критерии сегментирования. Например, для коммерческих организаций критериями сегментирования могут быть: размер компании и вид производства.

Таблица 4.1. Карта сегментирования

		Вид производства		
		Бронестекло	Инфракрасные окна	Сканеры штрих- кодов
Размер компании	Малые			
	Средние			
	Крупные			

Из анализа карты можно сделать вывод, что изделия из оксинитрида алюминия производят в большей степени крупные компании. Мелкие и средние компании не берутся за столь крупное производство. Следовательно, в данном случае, среди мелких и средних компаний конкуренция мала.

4.1.2. Анализ конкурентных технических решений

Для исследуемой технологии в России конкурентов нет. Единственной в мире успешной компанией производства прозрачного AlON является SurmetCorporation, Бирлингтон, Массачусетс, США.

Таким образом, в результате выхода продукта на рынок в России, разработка будет конкурентоспособной по отношению к иным видам бронестекла. Осуществляется это благодаря таким техническим характеристикам как материалоемкость, энергоемкость, т.к. прозрачная керамика имеет меньшую толщину изделия, при этом имея улучшенную прочность, а, следовательно, расходуется меньше материалов и энергии. Также этот материал является более надежным и безопасным из-за своей высокой прочности и ударостойкости.

В таблице 4.2 приведена оценочная карта, включающая конкурентные технические разработки в области производства прозрачной керамики.

Таблица 4.2. Оценочная карта для сравнения конкурентных технических разработок

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы		Конкурентоспособность	
		Б _ф	Б _{кл}	К _ф	К _{кл}
1	2	3	4	6	7
Технические критерии обогащаемого материала					
1. Выход продукта	0,3	4	5	1,2	1,5
2. Энергоемкость процессов	0,3	5	3	1,5	0,9
Экономические критерии оценки эффективности					
3. Цена	0,2	5	4	1,0	0,8
4. Конкурентоспособность продукта	0,1	4	5	0,4	0,5
5. Финансирование научной разработки	0,1	3	5	0,3	0,5
Итого:	1			4,4	4,2

Б_ф – оксинитрид алюминия полученный путем проведения исследовательской работы;

B_{K1} – оксинитрид алюминия полученный компанией «SurmetCorporation».

Коэффициент конкурентоспособности: $K_{\phi}/K_{K1} = 4,4/4,2 = 1,05$

Полученный коэффициент больше 1, что свидетельствует о том, что продукт исследовательской работы является конкурентоспособным. Следовательно, научная разработка является эффективной для производства.

4.2. Инициация проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта.

4.2.1. Цели и результат проекта

Информация по заинтересованным сторонам проекта представлена в табл. 4.3.

Таблица 4.3. Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Кафедра ТСН	Разработка фундаментального исследования; технологическая схема производства оксинитрида алюминия
ЗАО «СЭЛ» г.Новосибирск	технология производства алюмооксинитридной керамики с высокой механической и химической стойкостью

Таблица 4.4. Цели и результат проекта

Цели проекта:	Разработать технологию получения AlON керамики, снижение затрат на обжиг за счет использования спекающих добавок
Ожидаемые результаты проекта:	Технологическая схема производства оксинитрида алюминия; готовый продукт, с высоким уровнем эксплуатационных свойств
Критерии приемки результата проекта:	- соответствие требований к готовому продукту - воспроизводимость технологии
Требования к результату проекта:	Требование:
	Воспроизводимость технологической схемы
	Универсальность технологии
	Достижение поставленных целей

4.2.2. Организационная структура проекта

На данном этапе работы необходимо решить следующие вопросы: кто будет входить в рабочую группу данного проекта, определить роль каждого участника в данном проекте, а также прописать функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в проекте.

Таблица 4.5. Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, Основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, час.
1	Ревва И.Б., НИ ТПУ, ИШНПТ, кафедра технологии силикатов и наноматериалов, доцент	Руководитель проекта	- координирует деятельность участников проекта	64
2	Тырышкина Е.В., НИ ТПУ, ИШНПТ, кафедра технологии силикатов и наноматериалов, магистрант	Исполнитель по проекту	специалист, выполняющий отдельные работы по проекту	480
ИТОГО:				544

Трудозатраты были рассчитаны на основании диаграммы Ганта.

4.2.3. Ограничения и допущения проекта

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а так же «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках данного проекта.

Таблица 4.6. Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
Бюджет проекта	110000
Источник финансирования	Томский политехнический университет
Сроки проекта:	Февраль 2019 – май 2019 гг
Дата утверждения плана управления проектом	март 2018
Дата завершения проекта	май 2019
Прочие ограничения и допущения	Время использования научного оборудования.

4.3. Планирование управления научно-техническим проектом

Группа процессов планирования состоит из процессов, осуществляемых для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательности действий, требуемых для достижения данных целей.

4.3.1. Разработка графика проведения научного исследования

В данной статье составляется диаграмма Ганта, представленная горизонтальным ленточным графиком. На графике представлены

выполненные работы, ограниченные временными отрезками, которые характеризуют дату начала и конца выполнения планируемых работ.

Необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}, \quad (4.1)$$

где T_{ki} – длительность выполнения i -й работы в календарных днях;

T_{pi} – длительность выполнения i -й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}, \quad (4.2)$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

По рассчитанным данным составляется таблица 4.7.

Таблица 4.7. Календарный план-график проведения НИР по теме

№ работ	Вид работ	Исполнители	Т _{кi} , дней	Продолжительность выполнения работ												
				Февраль		Март			Апрель			Май			Июнь	
				2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
1	Составление ТЗ	Научный руководитель	0,5	<div></div>												
2	Выбор направления проекта	Научный руководитель, студент	0,7	<div></div>												
3	Подбор и изучение литературы	Студент	2	<div></div>	<div></div>											
4	Патентный поиск	Студент	4		<div></div>	<div></div>	<div></div>									
5	Календарное планирование проекта	Научный руководитель и студент	0,3 2			<div></div>	<div></div>									
6	Проведение теоретических обоснований и расчетов	Студент	2,5			<div></div>	<div></div>									
7	Проведение опытов	Студент	7,8				<div></div>	<div></div>	<div></div>							
8	Сопоставление теоретических результатов с экспериментальными	Научный руководитель и студент	4,2 0,5							<div></div>	<div></div>	<div></div>				

Продолжение таблицы 4.7.

9	Оценка эффективности результатов	Студент	1,7													
10	Оценка эффективности производства и применения разработки	Студент, консультант ЭЧ	5,5													
11	Разработка социальной ответственности	Студент, консультант СО	5,5													
12	Получение опытного образца	Научный руководитель и студент	1,7 14													
13	Испытания опытного образца	Научный руководитель и студент	1 5													
14	Составление пояснительной записки к дипломной работе	Студент	19,6													

□ - научный руководитель; ■ - студент; ▤ - консультант экономической части; ▒ - консультант по социальной ответственности.

4.3.2. Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения. В процессе формирования бюджета, планируемые затраты группируются по статьям, представленным в таблице (табл. 4.8).

Таблица 4.8. Группировка затрат по статьям

Сырье, материалы	Специальное оборудование	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Прочие прямые расходы (электроэнергия)	Итого плановая себестоимость
506,1	13929	63708	7645	21406	2569,30	109763,40

В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Количество потребных материальных ценностей определяется по нормам расхода.

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включают транспортно-заготовительные расходы (3 – 5 % от цены). В эту же статью включаются затраты на оформление документации (канцелярские принадлежности, тиражирование материалов). Результаты по данной статье заносятся в табл. 4.9.

Таблица 4.9. Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Единица измерения	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Оксид алюминия	г	250	600	150
Нитрид алюминия	г	50	1000	50
Оксид магния	г	10	200	2

Наименование	Единица измерения	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Оксид иттрия (нано)	г	10	3000	30
Изопропиловый спирт	мл	1000	200	200
Керосин	мл	1000	50	50
Всего за материалы				482
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				24,10
Итого по статье C_m				506,1

Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

В данную статью включают все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стендов, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ по конкретной теме. Определение стоимости спецоборудования производится по действующим прейскурантам, а в ряде случаев по договорной цене.

Таблица 4.10. Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во ед.	Время использования, раб.дни	Находится в эксплуатации, года	Цена единицы оборудования, руб.	Амортизация оборудования, руб.
1	Высокотемпературная печь	1	1	3	4 990 070	4557
2	Гидравлический пресс	1	20	15	26000	95
3.	Планетарная мельница Pulverisette	1	2	8	1 410000	966
4.	Сушильный шкаф	1	2	12	40000	18
5.	Весы	1	24	8	60000	493
6.	Пикнометры	6	3		300	-
7.	Пресс-форма	1	20		6000	-
Итого						13929

Амортизация рассчитывается по формуле 4.2:

$$A = C/n * t \quad (4.3)$$

где C - первоначальная стоимость оборудования, руб.

n - количество лет использования

t - время использования для исследования, года.

Приведем расчет амортизации для высокотемпературной печи:

$$A = 4\,990\,070 / 3 \cdot 1 / 365 = 4557 \quad (4.4)$$

Все расчеты по приобретению спецоборудования и оборудования, имеющегося в организации, но используемого для выполнения конкретной темы, сводятся в табл. 4.8.

Основная заработная плата исполнителей темы

Статья включает в себя основную заработную плату работников, которые непосредственно заняты исследованием научного проекта. В сумму заработной платы включаются также премии, доплаты и дополнительные заработные платы. Также включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20 – 30 % от тарифа или оклада:

$$З_{зп} = З_{осн} + З_{доп} \quad (4.5)$$

где $З_{осн}$ – основная заработная плата;

$З_{доп}$ – дополнительная заработная плата (12 – 20 % от $З_{осн}$).

Основная заработная плата ($З_{осн}$) руководителя от предприятия рассчитывается по следующей формуле 4.5:

$$З_{осн} = З_{дн} \cdot T_p \quad (4.6)$$

где $З_{осн}$ – основная заработная плата одного работника;

$З_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб;

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно – техническим работником, раб. дн.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле 4.6:

$$З_{дн} = \frac{З_m \cdot M}{F_d} \quad (4.7)$$

где $З_m$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно – технического персонала, раб. дн

В табл. 4.11 приведен баланс рабочего времени каждого работника НТИ.

Таблица 4.11. Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Научный руководитель	Студент
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней Выходные дни/праздничные дни:	118	118
Потери рабочего времени		
Отпуск:	56	48
Болезнь:	0	0
Действительный годовой фонд рабочего времени	191	199

Месячный должностной оклад работника:

$$З_{\text{м}} = З_{\text{ок}} \cdot k_{\text{р}}, \quad (4.8)$$

где $З_{\text{ок}}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{\text{р}}$ – районный коэффициент, для Томска равный 1,3.

Таблица 4.12. Расчет основной заработной платы

Исполнители	Категория	$З_{\text{ок}}$, руб.	$k_{\text{р}}$	$З_{\text{м}}$, руб.	$З_{\text{дн}}$, руб.	$T_{\text{р}}$, раб.д н.	$З_{\text{осн.}}$, руб.
Научный руководитель	Доцент, к.т.н.*	26300	1,3	34190	2004,9	4,7	9423
Инженер	-	9893	1,3	12860,9	723,8	75	54285
Итого							63708

*-данные взяты согласно «Положение об оплате труда» из Планово-финансового отдела ТПУ

Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Дополнительные заработные платы включают в себя доплаты за отклонение от нормальных условий труда, предусматриваемые Трудовым кодексом РФ. В данных затрат учитываются также выплаты, связанные с обеспечением гарантий и компенсаций (исполнение общественных и государственных обязанностей, совмещение работы с дополнительным обучением, предоставление отпусков и т.д.).

Дополнительная заработная плата рассчитывается по формуле 4.8:

$$З_{\text{доп.}} = k_{\text{доп.}} \cdot З_{\text{осн.}}, \quad (4.9)$$

где $k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимается равным 0,12 – 0,15).

В таблицу 4.13, сведена общая сумма заработной платы исполнителей.

Таблица 4.13. Общая заработная плата

Исполнители	$Z_{\text{осн.}}$, руб.	$Z_{\text{доп.}}$, руб.	$Z_{\text{общ.}}$, руб.
Научный руководитель	9423	1130,76	10553,76
инженер	54285	6514,2	60799,2
Итого:	63708	7644,96	71352,96

Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Нами рассматриваются обязательные установленные законодательством РФ нормы отчисления органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Величина отчислений определяется по формуле:

$$Z_{\text{внеб.}} = k_{\text{внеб.}} \cdot (Z_{\text{осн.}} + Z_{\text{доп.}}) \quad (4.10)$$

На 2017 г. в соответствии Федеральный закон от 24.07.2009 N 212-ФЗ (ред. от 31.12.2014) установлен размер страховых взносов равный 30,5%.

Таблица 4.14. Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.
Научный руководитель	9423	1130,76
Студент	54285	6514,2
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,305	
Итого:	21405,9	

Накладные расходы

В эту статью включаются затраты на электроэнергию.

Рассчитываются по формуле 4.10:

$$C = W \cdot t \cdot P \quad (4.11)$$

где W - мощность электроприбора, выраженная в киловаттах;

t - время использования оборудования, час;

Р - стоимость электроэнергии, на сегодняшний день составляет – 2,39 руб/кВт

$$1) C_{\text{печь}} = 40 \cdot 24 \cdot 2,39 = 2294,40 \text{ р.}$$

$$2) C_{\text{мельница}} = 1,1 \cdot 10 \cdot 2,39 = 26,30 \text{ р.}$$

$$3) C_{\text{суш.шкаф}} = 4 \cdot 26 \cdot 2,39 = 248,60 \text{ р.}$$

$$\text{Итого : } C_{\text{общ.}} = 2294,40 + 26,30 + 248,60 = 2569,30 \text{ р.}$$

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости НТИ разработки технологии получения AlON по форме, приведенной в табл. 4.8.

4.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{фин.}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (4.12)$$

где $I_{\text{фин.}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно- исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности проводится в форме таблицы 4.15.

Данные критерии были обоснованы в разделе 4.1.

Таблица 4.15. Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерий	Весовой коэффициент параметра	Исп. 1	Исп. 2
1. Надежность	0,20	4	5
2. Безопасность	0,25	3	4
3. Материалоемкость	0,15	5	5
4. Энергоемкость	0,25	4	4
5. Удобство в эксплуатации	0,15	4	3
Итого	1	4	4,2

Сравнительная эффективность проекта ($\mathcal{E}_{\text{ср}}$):

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{исп.1}}}{I_{\text{исп.2}}},$$

В таблицу 4.16 сведены показатели эффективности разработки.

Таблица 4.16. Сравнительная эффективность разработки

	Показатели	Исп. 1	Исп. 2
1	Интегральный финансовый показатель	1,0	0,997
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,3	4,6
3	Интегральный показатель эффективности	4,3	4,61
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	0,93	1,0

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет понять и выбрать более эффективный вариант решения поставленной технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности. Из полученных данных можно сказать, что для приготовления ALON керамики, предпочтительнее вариант исполнения 2.

Также, в работе были рассчитаны материальные затраты, амортизационные отчисления используемого оборудования, накладные расходы, затраты на заработную плату исполнителей, отчисления во внебюджетные фонды, а также общий бюджет научного проекта.

Планирование бюджета было распределено главным образом на материальные затраты, оборудование, зарплаты, а также на накладные расходы.

Измерение характеристик, описывающих качество и перспективность новой разработки на рынке, помогло принять целесообразное решение, о том, что данная разработка является перспективной.

4.5. Выводы по разделу

Целью исследовательского проекта, является разработка технологии получения ALON керамики, снижение затрат на обжиг за счет использования спекающих добавок.

В результате научного исследования была разработана технология получения ALON керамики, с помощью которой были получены образцы с использованием различных добавок, таких как MgO , Y_2O_3 , а так же бездобавочные образцы для сравнения.

Анализируя результаты данного исследования, были выявлены слабые и сильные стороны разработки технологии синтеза оксинитрида алюминия с использованием спекающих добавок. К слабым сторонам можно отнести высокую стоимость оборудования и используемых добавок, а также большие энергозатраты на обжиг. Но правильный выбор и подбор исходного сырья с учетом добавок способен снизить время обжига образцов, соответственно уменьшаются энергозатраты. В сравнении с бездобавочными, образцы в состав которых входили добавки действительно снижали время и температуру обжига, а следовательно, благодаря использованию добавок в технологии синтеза оксинитрида алюминия мы добились уменьшения энергозатрат, а следовательно и уменьшения финансовых затрат.

Существуют возможности использования инновационной инфраструктуры ТПУ, появление дополнительного спроса на новый продукт, используя данные возможности можно разработать новые технологии синтеза алюмооксинитридной керамики. Но есть и угрозы производства оксинитрида, такие как отсутствие спроса и быстрый рост конкуренции, своевременное государственное обеспечение исследования может значительно снизить угрозы потери рынка.

Несмотря на угрозу отсутствия спроса на рынке, цель проекта была достигнута. Таким образом, разработана технология получения оксинитридной керамики с использованием добавок, которые способны снизить затраты на обжиг.

Раздел 1
Literature review

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4ГМ72	Тырышкина Екатерина Вячеславовна		

Консультант кафедры ТСН

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент НОЦ Н.М. Кижнера ИШНПТ	Ревва Инна Борисовна	к.т.н.		

Консультант – лингвист кафедры ИЯ ФТИ

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОИЯ ШБИП	Аксенова Наталия Валерьевна	к.филол.н.		

2. Method of research

The main methods of materials research are: true density determination pycnometric method; x-ray diffraction analysis (XRD); x-ray fluorescence analysis (XRF); electron microscopy.

2.1. X-ray diffraction analysis (XRD)

The method relates to phase composition of the sample determination by x-ray diffraction and can be used for minerals, dusts, powders and other objects analysis.

The essence of the x-ray diffraction method is the phenomenon of x-rays on the crystal lattice. For qualitative and quantitative phase analysis research new modern x-ray equipment – x-ray diffractometers is used, it allows to carry out analyses quickly and with high accuracy. The simplest case of this phenomenon occurs when light scattering on a diffraction grating. A similar phenomenon can be observed in x-ray radiation scattering, which is used in x-ray diffraction analysis, as crystal lattice phase is used as a diffuser. In this case, the intensive scattering peaks are observed when the Wolf — Bragg conditions are satisfied (Fig.2.1):

$$2d \cdot \sin 2\Theta = n\lambda \quad (1)$$

where

d - is the distance between adjacent crystallographic planes, m;

θ - is the angle at which diffraction is observed, deg.;

n – is the order of diffraction;

λ - is the wavelength of monochromatic x-rays incident on the crystal, m.

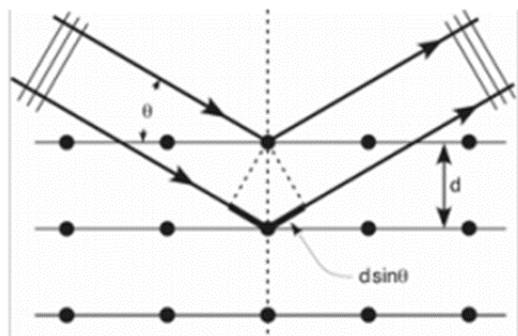


Figure 2.1 – Diagram of the incidence and reflection of x-rays

This formula is used to calculate the interplanar distances d , the characteristic of which is a specific crystal lattice. Θ and λ are experimental data. If the Wolf – Bragg Condition is met, then when the angle of incidence of x-rays is changed, it is recorded on the radiograph by the appearance of a maximum or blackening in the photographic film. The intensity of this maximum or blackening corresponds to reflected beam intensity, which in turn depends on the number of atoms that make up this family of planes, that is, on the "population" of the atomic plane. Therefore, reflected beam intensity is also typical of the object under study.

To obtain a diffraction pattern diffractometers are used. The basic diagram of the diffractometer is shown in figure 2.2. The main components of the diffractometer are x-ray tube and detector, which are placed on a mobile device called goniometer. It is a system of precise installation and tracking of the radiation angle according to sample surface. One shoulder of the goniometer sets the angle of irradiation of the sample by the x-ray tube, the other determines the angle of Bragg reflection of radiation from the sample (detected signal). The detector continuously records x-ray radiation intensity while moving (when the angle changes). Parts that are left in optical scheme of diffractometer optimize radiation properties and solve diffractometric studies various problems.

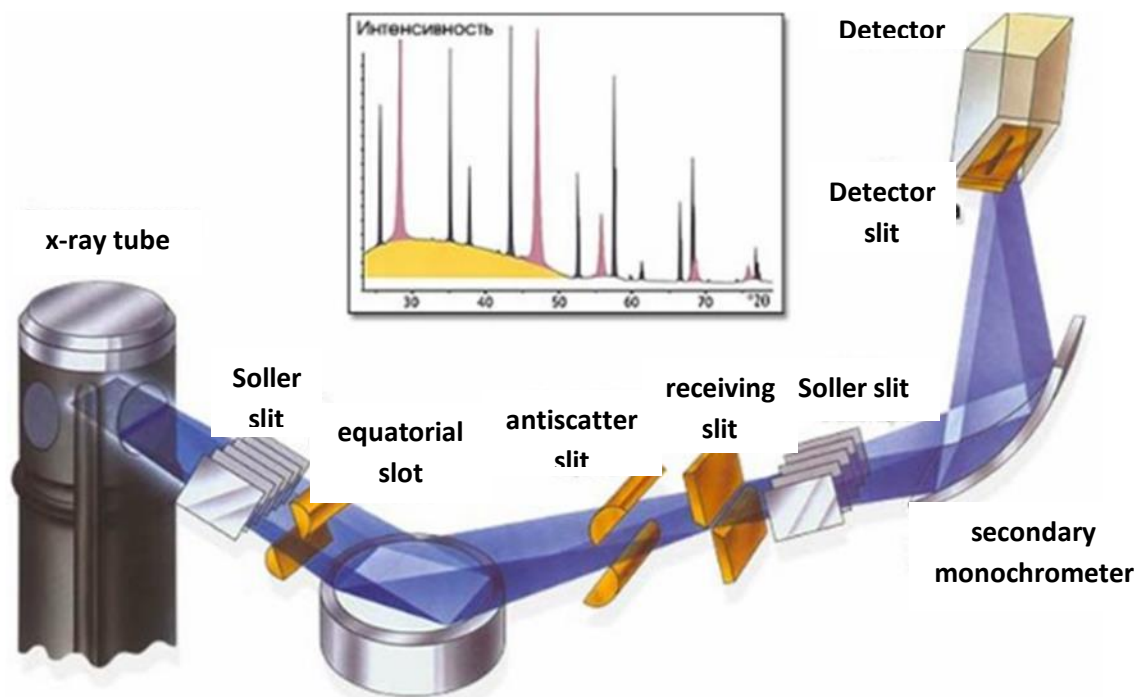


Figure 2.2. Schematic diagram of the diffractometer.

Shimadzu XRD-7000 x-ray diffractometer is a very compact General-purpose x-ray diffractometer with a vertical goniometer, and is an installation for a large range of analyses in the field of x-ray diffractometry. The use of high-precision vertical goniometer makes it possible to analyze various samples, such as powders, thin films, hardly soluble and fusible samples. Control of the installation is carried out using a computer. This allows you to measure and process data at the same time.

In order to determine what phase exists in the sample, it is enough to make a calculation of the x-ray taken by the powder method, to conduct a comparative analysis of the obtained interplanar distances with tabular values. The coincidence of the experimental values with the table d/n and the relative intensity of the lines, taking into account the experimental errors, makes it possible to determine the phases present in the sample. In order to compare, it is necessary to start with more strong lines. If three or four of the most strong lines of the proposed phase are absent, it is recommended to compare the obtained d/n value with the table values for the other phase. Interplanar distances for different inorganic phases can be found in some reference books. More complete and updated manual of the phases is the card file of ASTM (American society for materials testing). The cards use the chemical formula

of the desired compound, spatial group, unit cell periods, interplanar distances and diffraction line indices. A complete list of the lines of the substance and their relative intensities, as well as the conditions of the x-ray survey is given.

The advantage of XRD are high accuracy and speed of the method; the fact that the method is direct, since in principle it is not based on an indirect comparison with any standards or changes in properties, but directly indicates the crystal structure of the substance, the most characteristic of each phase. Finally, this method does not require a large consumption of the substance; the analysis can be carried out without violating the integrity of the sample or part; in addition, the method allows for assessment of the number of phases in the mixture.

2.2. Electron microscopy

The main instrument in electron microscopy is an electron microscope. Its difference from the optical is that instead of light, a stream in an electronic vacuum is used to build an image. Figure 2.3 shows the electron microscope and its design.

The most common objects of study in electron microscopy are solids.

Electromagnetic coils create an electromagnetic field, which serves as a "lens" fixing electrons. There is also the opportunity to observe fluoreszierenden the screen image in the electron microscope and immediately to photograph them. Since the objects of electron microscopy are in a deep vacuum, they are subjected to good fixation and special treatment.

The objects of study should be very thin, since the electron fluxes are strongly absorbed by the object. In order to comply with the requirements, use ultra-thin sections having a thickness of 20-50 nm and placed on a thin film. The resolution of electron microscopes exceeds that of light ones and reaches 0.15 nm, which makes it possible to obtain an image magnified millions of times.

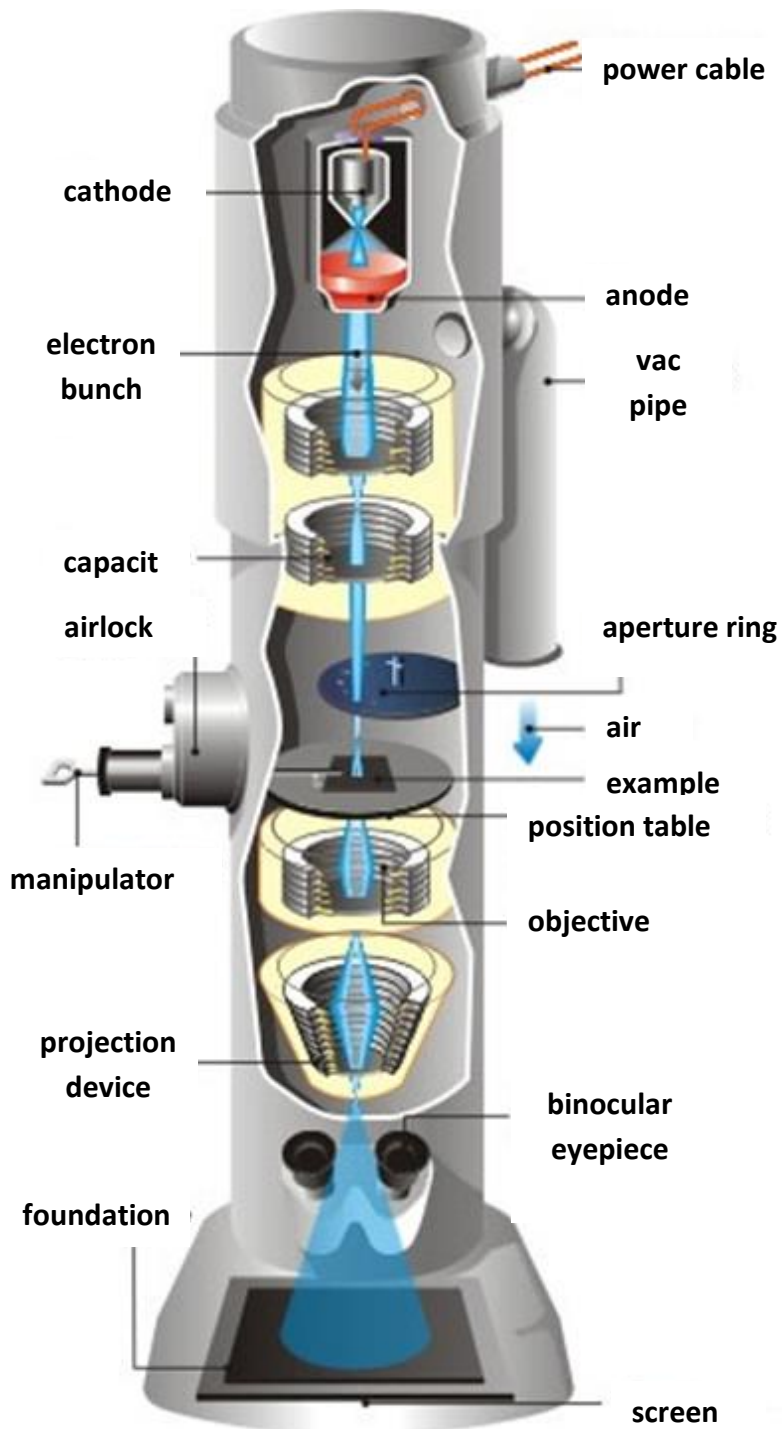


Figure 2.3. Design of the electron microscope

Wide application has translucent and scanning electron microscopy.

Electron microscopy, translucent, is used to study microbes and study their ultra-thin sections, tissues, and the structure of small objects (viruses, flagella and others).

Scanning electron microscopy is applied for exploring object surface.

2.3. Microhardness test

Microhardness test method is used to test hardness evaluation of very small (microscopic) volumes of material. It is used to measure the hardness of small parts, thin wires or tape, thin surface layers, coatings, etc. the Main purpose is to assess the hardness of individual phases or structural components of alloys, as well as the difference in the hardness of individual sections of these components. As an indenter of microhardness measurement, as in Vickers hardness test, a correct four-sided diamond pyramid with an angle at the top of 136° is mostly used. This pyramid is smoothly pressed into the sample at loads of $0.05\text{—}5H$. The number of microhardness H , MPa, is determined by the formula:

$$H = 1,854 \cdot 10^5 F/d^2 \quad (2)$$

where

F - is the load, H;

d - is the diagonal of the imprint, usually $7\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$.

To study the microhardness, a device PMT-3 (Fig.2.4) is produced in Russia in large numbers. On the cast-iron base column 3 thread is fixed, and on it an arm with a microscope and a loading fixture are placed. To install an arm at required height, a nut 4 and a locking screw are used. The microscope consists of a draw-tube 8, an eyepiece micrometer 7, a replaceable lens 10 (40 or 8-fold) and a lighting device 9. For coarse focusing, the microscope can be moved along the height relative to arm by the screw 6 connected to the rack and pinion. Before rotating the screw 6, loosen the screw located on the right side of the bracket. Sharp focusing requires microscope being moved in a vertical direction by rotating the micrometric screw 5. The microscope is attached to the lower part of the draw-tube by a loading mechanism 14.

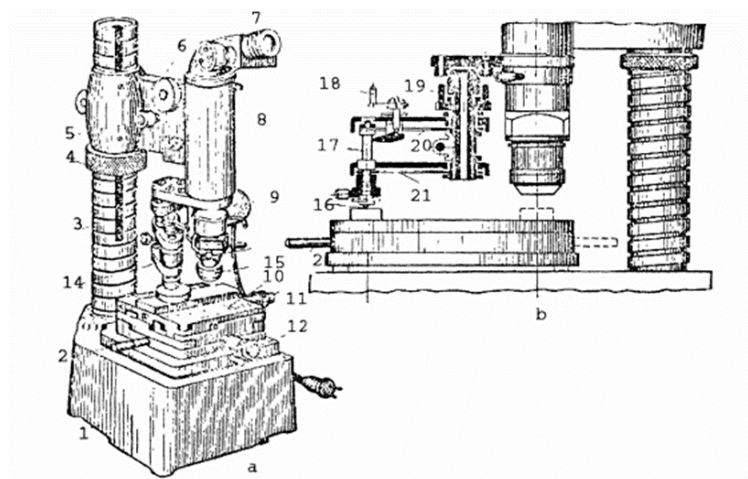


Figure 2.4. Diagram of the device PMT – 3

Weights in the form of discs with slots are put on the rod 17, at the lower end of which there is a mandrel with a diamond indenter 16. The rod is suspended from the bracket on two flat springs 20 and 21. When turning the handle 18 towards, the rod 17 releases and moves under loads downwards, pressing the indenter into sample surface. On the basis of the device, an object table 11 is installed, which can be moved in two mutually perpendicular directions with the help of micrometric screws 12 and 13. In addition, the object table can be rotated 180° around its axis by handle 2. In order to make an indentation, the test sample is placed under a microscope and the place in which it is necessary to measure the microhardness is selected. Then move the sample so that the selected location was under the tip of the diamond pyramid (turning the object table 180° until it stops). After indentation and load removal of the sample, the latter is again transferred to the microscope and the diagonal length of the print is measured.

2.4. X-ray Fluorescence analysis (XRF)

X-ray fluorescence analysis (XRF) is a spectroscopic method of studying a substance with the aim of obtaining its elemental composition. Thanks to this method, it is possible to analyze a number of elements from beryllium (Be) to uranium (U). The x-ray diffraction method is based on the analysis of the collected spectrum, which was obtained with exposure of the analysis material to roentgen

radiation. Then, after irradiation, the atom goes into a state of excitation, in this state, the transition of electrons to higher energy levels. Finding an atom in an excited state for about one microsecond, after which the atom returns to its original state. After that, electrons from the outer shells begin to fill the "vacant" places and excess energy is released in the form of photons or energy is transferred to another electron from the outer shell (figure 2.5). Atoms emit photons with energy of a strictly defined value. Then, the energy and the number of quanta is analyzed on substance structure.

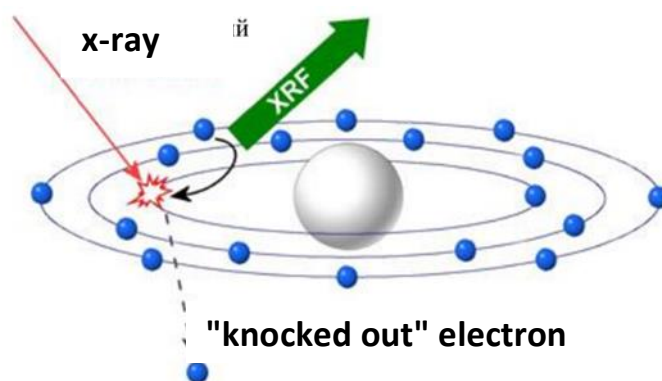


Figure 2.5. Scheme of the process of occurrence of x-ray fluorescence radiation

Sources of radiation can use x-ray tubes and isotopes of any elements. Due to the fact that each country has its own requirements for the import and export of radiating isotopes, the use of x-ray fluorescence devices used recently x-ray tube. Tubes with different anode, such as rhodium, copper, molybdenum, silver and other anodes are used. Anodes of the tube are selected depending on the types of tasks (elements that require analysis) for which this device will be used. Different groups of elements use different values of current and voltage on the tube. For the analysis of light elements it will be enough to set the voltage of 10 kV, for the average 20-30 kV, for heavy elements — 40-50 kV. Analysis of light elements leads to a large influence of the atmosphere on the spectrum, for this the chamber is filled with helium or vacuumed. After that, the atom is excited, and a special detector registers the spectrum. It depends on the spectral resolution, how exactly photons will be separated from different elements, the better it is, the more accurate it will be. The

precise photons separation will affect the accuracy of the instrument. Until now, the best possible resolution of the detector is 123 eV.

After the photon has hit the detector, it is converted into a voltage pulse, which is calculated by counting devices and transmits the signal to the computer. Due to the peaks of the obtained spectrum, it is possible to qualitatively determine the presence of any elements in the sample. With the help of the calibration program (quantitative graduation of the device), the obtained spectrum is processed, and then the exact quantitative content is obtained. The calibration program is created in advance, based on standard samples, which have exactly known the elemental composition. Thus, in quantitative analysis, the spectrum of the unknown substance is compared with the known spectra obtained after irradiation of standard samples, as a result, information on the quantitative composition of the substance is obtained.

RFSA method is widely used in industry and scientific laboratories. Due to its simplicity, the possibility of rapid analysis, accuracy, lack of complex sample preparation, the scope of its application continues to expand.